

GS. TSKH. NGUYỄN BIN

Các quá trình, thiết bị

**TRONG CÔNG NGHỆ
HÓA CHẤT VÀ
THỰC PHẨM**



TẬP 5

CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

GS, TSKH NGUYỄN BIN

**CÁC QUÁ TRÌNH, THIẾT BỊ
TRONG CÔNG NGHỆ HOÁ CHẤT
VÀ THỰC PHẨM**

Tập 5

CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC



660
C 101 Qv
3b.
10.



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI**

Lời nói đầu

Ngành kỹ thuật hoá học "Quá trình - thiết bị công nghệ hoá chất" (Chemical Engineering) xây dựng và phát triển trên cơ sở kết hợp chặt chẽ giữa những qui luật của sản xuất và những qui luật của tự nhiên. Mục tiêu của ngành dựa vào những kết quả thực nghiệm từ phòng thí nghiệm để xây dựng những pilôt và triển khai vào sản xuất lớn. Từ kết quả nghiên cứu quá trình để chọn, thiết kế hoặc cải tiến thiết bị, nhằm hoàn thiện hơn nữa qui trình công nghệ. Lần đầu tiên Damköhler (1935) đã hình dung được bước quá độ giữa khoa học và kỹ thuật. Ông đã đề ra được nhiều qui luật từ kinh nghiệm sản xuất với cơ sở của khoa học tự nhiên. Đó là những phương pháp toán học, cách xử lý và vận dụng vào thực tiễn sản xuất. Phần lớn những mô hình toán được đưa ra dưới dạng phương trình vi phân. Chúng được khái quát hoá và có khả năng mô tả mọi quá trình diễn biến trong thiết bị.

Các quá trình hoá học là một bộ phận quan trọng của quá trình thiết bị, đã được Brötz định nghĩa trong quyển sách "Cơ sở kỹ thuật phản ứng hoá học" (Grundriss der Chemischen Reaktionstechnik) như sau: "Kỹ thuật phản ứng bao gồm những kiến thức về các quá trình của phản ứng hoá học, là cơ sở để giải thích các hiện tượng hoá kỹ thuật và được vận dụng để xây dựng những điều kiện tối ưu cho thiết bị phản ứng..."

Quá trình và thiết bị phản ứng được xây dựng trên cơ sở kiến thức của quá trình thuỷ lực, quá trình chuyển chất và truyền nhiệt. Nó được tập hợp kiến thức nhiệt động, động hoá học và trong một số trường hợp sử dụng cả những kiến thức điện hoá, quang hoá và sinh hoá. Tuy nhiên đây cũng chỉ là những kiến thức cơ sở để giúp cho sinh viên nhận thức

đầy đủ những quá trình cơ bản trong sản xuất công nghiệp thuộc ngành hoá chất, thực phẩm và các ngành có liên quan khác. Đồng thời là tài liệu tham khảo để tính toán và thiết kế thiết bị phản ứng.

Hy vọng quyển sách đóng góp thêm những kiến thức cần thiết cho các nhà khoa học trong giảng dạy và nghiên cứu. Rất mong nhận được sự quan tâm và đóng góp ý kiến của bạn đọc để khắc phục những khiếm khuyết, giúp quyển sách thêm phong phú và bổ ích.

Tác giả

Chương 1

PHƯƠNG TRÌNH DÒNG

1.1. CÁC QUÁ TRÌNH VẬN CHUYỂN TRONG THIẾT BỊ

1.1.1. Khái niệm

Đối tượng của sự vận chuyển trong thiết bị phản ứng gọi là hỗn hợp phản ứng, bao gồm khối lượng, nồng độ (thành phần), năng lượng (nhiệt năng) hoặc động lượng (xung).

Nhiệt năng là dạng năng lượng chủ yếu hình thành trong quá trình chuyển hoá vật chất, vì trong thực tế còn tồn tại nhiều dạng năng lượng khác. Đó là thế năng, động năng, quang năng, và năng lượng điện trường.

Khi mô tả quá trình vận chuyển người ta thường dùng khái niệm thành phần của hỗn hợp (phần mol hoặc nồng độ của cấu tử), vì chúng thay đổi trong quá trình chuyển hoá. Các khái niệm được đặc trưng bởi Γ . Dòng vật liệu, dòng nhiệt năng và dòng động lượng là biểu hiện của sự vận chuyển. Đại lượng Γ là đặc trưng khái quát của mật độ dòng, có thứ nguyên [lượng / thể tích]. Về ý nghĩa vật lý theo cơ chế thuỷ lực có dòng đối lưu, dòng dẫn và dòng cấp. Động lực của dòng là gradient mật độ dòng. Dòng đối lưu hoặc dòng dẫn có thể tồn tại độc lập hoặc đồng thời, nhưng chỉ trong một pha. Sự vận chuyển xảy ra qua lớp biên của hai pha là dòng cấp.

1.1.2. Các dòng

1.1.2.1. Dòng đối lưu

Sự thay đổi vị trí trong không gian của mật độ dòng được gọi là đối lưu. Một lượng xác định các cấu tử chuyển động theo cách này gọi là dòng đối lưu. Như vậy sự đối lưu là dòng vận chuyển vĩ mô được định nghĩa bởi tỷ số:

$$J = \frac{\Gamma^*}{t}, \quad \text{lượng / thời gian} \quad (1.1)$$

với $\Gamma^* = \Gamma.V$ là dòng thể tích.

Mật độ dòng đối lưu được biểu thị:

$$\vec{j} = \frac{\Gamma^*}{tF} = \Gamma \vec{w}, \quad \text{lượng / thời gian.diện tích} \quad (1.2)$$

Vận chuyển đối lưu được phân biệt bởi dòng chảy tự do (chảy dòng) và dòng chảy cưỡng bức (chảy xoáy). Đó là những trường hợp giới hạn của sự đối lưu.

1.1.2.2. Dòng dẫn

Sự vận chuyển xảy ra do chuyển động phân tử trong lòng pha khí hoặc pha lỏng là chuyển động vi mô tạo thành dòng dẫn. Sự vận chuyển vật liệu qua dòng dẫn gọi là khuếch tán. Quá trình khuếch tán chỉ xảy ra ở hỗn hợp có ít nhất hai cấu tử và đồng thể (khí, lỏng); ở đó có sự phân biệt về nồng độ của các cấu tử. Dòng khuếch tán hướng từ vùng có nồng độ cao đến vùng có nồng độ thấp và được biểu thị qua định luật của Fick:

$$\vec{j}_c = -D \text{grad}C \quad (1.3)$$

Với D là hệ số khuếch tán, có thứ nguyên [diện tích / thời gian]. Quá trình khuếch tán là quá trình thuận nghịch, nhưng thực tế chỉ có một chiều quyết định, nên quá trình chỉ xảy ra theo một hướng.

1.1.2.3. Dòng cấp

Các quá trình xảy ra giữa các pha thường được mô tả bằng các đại lượng extensiv, vì ở đây không tồn tại hàm liên tục. Do đó mọi mô tả toán học của quá trình vận chuyển giữa các pha đều được xây dựng trên cơ sở thực nghiệm.

Sự vận chuyển của đại lượng đặc trưng Γ từ pha này sang pha khác gọi là sự cấp. Quá trình tỷ lệ với bề mặt phân pha (bề mặt tiếp xúc trực tiếp giữa hai pha) F và động lực $\Delta\Gamma$. Dòng cấp được biểu thị:

$$J = \epsilon F \Delta\Gamma \quad (1.4)$$

và có mật độ dòng:

$$\vec{j} = \epsilon f \Delta\Gamma \quad (1.5)$$

trong đó: ε - hệ số cấp;

f - bề mặt riêng (xét trên một đơn vị thể tích).

1.1.2.4. Dòng phát sinh

Bên cạnh các khái niệm về dòng đối lưu, dòng dẫn và dòng cấp, còn có khái niệm về dòng phát sinh, là dòng được hình thành nhờ quá trình chuyển hoá. Dòng phát sinh được hình thành nhờ những chất mới do sự chuyển hoá của các chất. Như vậy, trong quá trình chuyển hoá, một cấu tử bất kì trong hỗn hợp phản ứng đều có thể tăng hoặc giảm về lượng tùy thuộc vào cấu tử đó là nguyên liệu hay là sản phẩm.

Từ nguyên tố thể tích dV (không gian chuyển hoá). Theo định luật bảo toàn dòng thì dòng ra J_{Ar} phải là tổng của dòng vào J_V và phần phát sinh của nó. Nếu gọi G là lượng phát sinh trong nguyên tố thể tích dV tính theo một đơn vị thời gian, thì dòng ra được tính:

$$J_r = J_v + GdV \quad (1.6)$$

với G có thứ nguyên [lượng / thể tích.thời gian].

Lượng phát sinh G xuất hiện trong nguyên tố thể tích dV là lượng tăng do phản ứng hoá học và được biểu thị:

$$G = \frac{dJ}{dV} \quad (1.7)$$

Do tính chất khác nhau của đại lượng đặc trưng mà phân biệt thành dòng phát sinh của vật chất, nhiệt năng hoặc động lượng.

1.1.2.4.1. Dòng phát sinh của vật chất

Do phản ứng hoá học, một lượng vật chất (thường biểu thị bằng các cấu tử) xuất hiện. Quan sát sự biến đổi của một cấu tử bất kỳ tham gia phản ứng, ví dụ cấu tử j trong phản ứng i , ta thấy lượng mol tức thời được tính theo công thức:

$$n_j = n_j^E - n_j^A \quad (1.8)$$

Sự biến đổi tương đối của mọi cấu tử là như nhau và được tính theo quan hệ

$$\frac{\Delta n_j}{\nu_j} = \Delta \lambda_i \quad (1.9)$$

với $\Delta \lambda_i$ - hằng số, đặc trưng cho bước tiến hành phản ứng i .

Trên cơ sở bước phản ứng, vận tốc phản ứng được biểu thị:

$$r = \frac{\partial^2 \lambda_i}{\partial V \partial t} \quad (1.10)$$

Vì mọi cấu tử j trong không gian phản ứng đều tham gia đồng thời trong i phản ứng độc lập, nên lượng mol biến đổi có thể được biểu thị theo bước phản ứng dưới dạng vi phân.

$$dn_j = v_{j1}d\lambda_1 + v_{j2}d\lambda_2 + \dots + v_{jm}d\lambda_m = \sum_{i=1}^m v_{ji}d\lambda_i \quad (1.11)$$

Sự biến đổi của lượng mol được tính theo thời gian trong nguyên tố thể tích dV :

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial n_j}{\partial t} \right) = \sum_{i=1}^m v_{ji} \frac{\partial^2 \lambda_i}{\partial V \partial t} \quad (1.12)$$

Trong điều kiện đẳng tích quan hệ (1.12) có dạng:

$$\frac{dC_j}{dt} = \sum_{i=1}^m v_{ji} r_i = G_j \quad (1.13)$$

Phương trình (1.13) biểu thị sự biến đổi của nồng độ cấu tử j theo thời gian trong i phản ứng đồng thời.

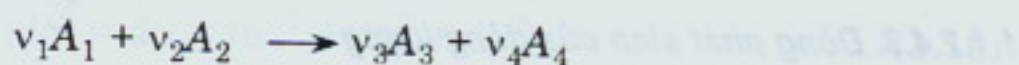
Vậy, vận tốc phản ứng được tính theo biểu thức:

$$r_i = k(T) \prod_{j=1}^n C_j^{n_j} \quad (1.14)$$

Biểu thức (1.14) không phụ thuộc vào cơ chế phản ứng, chỉ có bậc phản ứng n_j phụ thuộc vào phản ứng là đơn giản hay phức tạp. Phản ứng đơn giản là phản ứng chỉ thực hiện một bước và theo một hướng, do đó bậc thành phần của phản ứng n_j cũng chính bằng hệ số tỷ lượng v_j trong phương trình chuyển hoá, tức $n_j = v_j$. Những trường hợp khác đều thuộc loại phản ứng phức tạp. Theo thuyết xác suất và thuyết va chạm phân tử thì bậc của mọi phản ứng đơn giản đều có giá trị tối đa bằng 3 và luôn mang dấu dương. Còn ở các phản ứng phức tạp giá trị và dấu của bậc phản ứng là bất kỳ.

Ví dụ 1:

Phương trình tỷ lượng:



Phương trình vận tốc phản ứng:

$$r = k \prod_{j=1}^n C_j^{n_j} = k C_1^{v_1} C_2^{v_2}$$

Bậc phản ứng:

$$n = n_1 + n_2 = v_1 + v_2 = \sum_{j=1}^2 v_j$$

Ví dụ 2:

Phương trình phản ứng thuận nghịch bậc 1 có dạng:



Phương trình vận tốc phản ứng:

$$r_{th} = k_{th} \cdot C_1^{n_1}$$

$$r_{ngh} = k_{ngh} \cdot C_2^{n_2}$$

Bậc phản ứng theo đầu bài:

$$n_1 = n_2 = 1$$

Vận tốc phản ứng:

$$r = r_{th} - r_{ngh} = k_{th} C_1 - k_{ngh} C_2$$

1.1.2.4.2. Dòng phát sinh của nhiệt năng

Lượng nhiệt được hình thành trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích do phản ứng hoá học được gọi là dòng phát sinh của nhiệt năng, còn gọi là nhiệt phản ứng (hay enthalpie). Ở những phản ứng toả nhiệt có một lượng nhiệt được sinh ra, còn ở những phản ứng thu nhiệt lại cần cung cấp một lượng nhiệt.

Nhiệt phản ứng ΔH_i (kJ/mol) là hàm nhiệt của phản ứng i . Dòng phát sinh của nhiệt năng được tính:

$$G = (-\Delta H_i) \cdot r_i \quad (1.15)$$

Theo qui ước của nhiệt động hoá học thì nhiệt phản ứng của phản ứng thu nhiệt có dấu dương, còn nhiệt của phản ứng toả nhiệt có dấu âm. Do đó, trong công thức (1.15) có dấu (-) trước ΔH để lượng tăng có dấu dương và lượng giảm có dấu âm.

1.1.2.4.3. Dòng phát sinh của động lượng

Dòng động lượng được hình thành do sự thay đổi của áp suất trong hệ, tức là có tác dụng của xung. Dòng động lượng được biểu thị:

$$d\left(\frac{\Gamma^*}{t}\right) = d\left(\frac{m \cdot \vec{w}}{t}\right) = d(P \cdot F) = dJ$$

Vậy, dòng phát sinh của động lượng sẽ là:

$$G = \frac{dJ}{dV} = \frac{d(P \cdot F)}{dV} = \frac{dP}{dX} \quad (1.16)$$

Viết dưới dạng vectơ của không gian ba chiều:

$$G = \text{grad}P \quad (1.17)$$

1.2. KHÁI NIỆM TRƯỜNG CỦA MÔ TẢ TOÁN HỌC

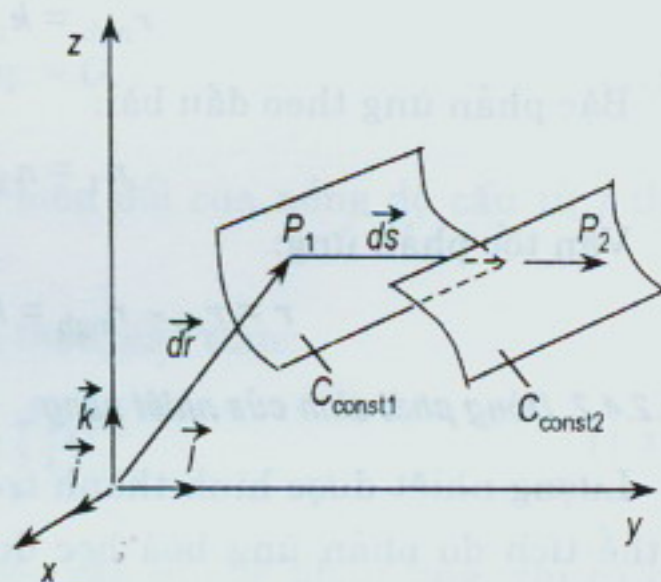
1.2.1. Trường skala, gradient (grad)

Đối tượng của quá trình vận chuyển trong thiết bị phản ứng là nồng độ, nhiệt độ và áp suất. Khi phân bố trong không gian, đại lượng này thay đổi không theo một hướng nhất định thì có giá trị là skala (hoặc vô hướng). Tất cả các giá trị của chúng trong không gian tạo thành mạng và được gọi là trường skala. Như trường skala của nồng độ là $C(x,y,z)$. Mỗi một vị trí trong không gian nồng độ C có giá trị xác định. Tất cả những điểm trong không gian có cùng giá trị nồng độ tạo nên mặt thế năng và có mô tả toán học:

$$C(x,y,z, C_{\text{const}}) = C(x,y,z)_{\text{const}} - C_{\text{const}} = 0 \quad (1.18)$$

Điểm $P_1(x_1, y_1, z_1)$ trên mặt thế năng $C_1(x,y,z, C_{\text{const}1})$ của vectơ không gian $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$ nối với $P_2(x_2, y_2, z_2)$ trên mặt thế năng $C_2(x,y,z, C_{\text{const}2})$ ta có vectơ đường $d\vec{S} = dx\vec{i} + dy\vec{j} + dz\vec{k}$.

Giá trị tuyệt đối của $d\vec{S}$:



Hình 1.1. Mặt thế năng trong không gian

$$|d\vec{S}| = dS = (dx^2 + dy^2 + dz^2)^{1/2} \quad (1.19)$$

chênh lệch nồng độ giữa hai mặt thế năng được biểu thị qua vi phân toàn phần của hàm skala:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dx} &= \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dx} + \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \frac{dz}{dx} \\ dC &= \frac{\partial C}{\partial x} dx + \frac{\partial C}{\partial y} dy + \frac{\partial C}{\partial z} dz \end{aligned} \quad (1.20)$$

Biểu thức (1.20) được viết dưới dạng tích của hai vectơ:

$$dC = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \vec{k} \right) (\vec{i}dx + \vec{j}dy + \vec{k}dz) \quad (1.21)$$

Phần vectơ của biến thiên nồng độ được gọi là gradient của hàm skala nồng độ $C(x,y,z)$:

$$\text{grad}C = \frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \vec{k} \quad (1.22)$$

Vi phân toàn phần của hàm skala nồng độ sẽ là:

$$dC = \text{grad}C \cdot d\vec{S} = |\text{grad}C| |d\vec{S}| \cos\varphi \quad (1.23)$$

Giá trị tuyệt đối của gradient là mức thay đổi của thế năng:

$$|\text{grad}C| = \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.24)$$

Góc φ được tạo thành giữa vectơ $\text{grad}C$ và $d\vec{S}$. Vì vậy, khi vectơ đường $d\vec{S}$ dịch chuyển dọc theo diện có nồng độ không đổi (trên mặt thế năng) thì biểu thức (1.23) có giá trị bằng 0. Tập hợp mọi gradient tạo thành trường vectơ. Như vậy, trường vectơ có thể được hình thành từ trường skala.

Để biểu diễn các dòng vận chuyển vi mô, Fick và Fourier đã sử dụng khái niệm gradient. Từ đó có định luật của Fick về hiện tượng khuếch tán:

$$\vec{j}_D = -D \text{grad}C \quad (1.25)$$

và định luật dẫn nhiệt của Fourier:

$$\vec{q} = -\lambda \text{grad}T \quad (1.26)$$

Từ biểu thức (1.3) và (1.26) cho thấy, dòng vật chất và dòng nhiệt năng tỷ lệ với gradient. Về nguyên tắc hai biểu thức trên có được từ khai triển Taylor và trong thực tế vận dụng chỉ có thừa số thứ nhất của chuỗi. Do đó các định luật trên chỉ gần đúng đối với hệ cân bằng và được giới thiệu bởi qui luật của nhiệt động tuyến tính bất thuận nghịch.

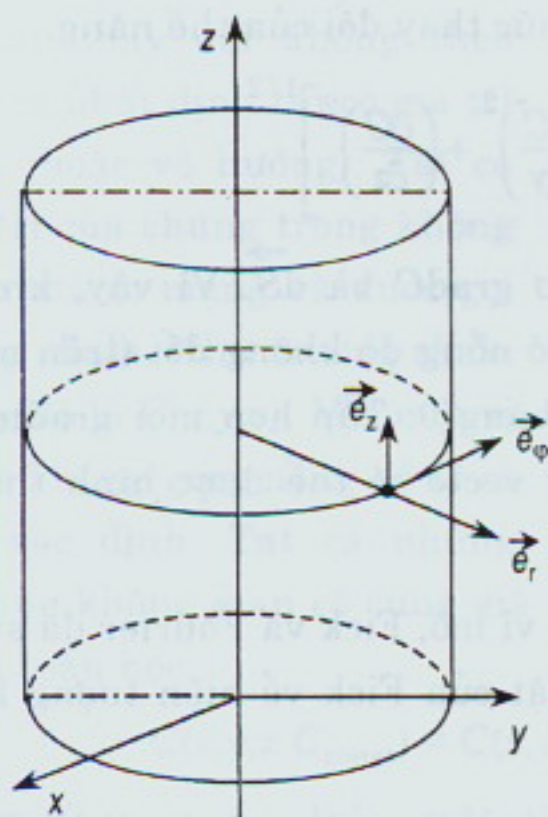
Vì mọi quá trình vận chuyển được giới hạn trong không gian xác định (thiết bị), nên hệ được xét không bị giới hạn ở tọa độ Decartes mà cả không gian trụ và không gian cầu (như thiết bị truyền nhiệt loại ống chùm, tháp chưng luyện, tháp chuyển hoá, bể chứa hoặc các loại mao quản của xúc tác). Cho các trường hợp của không gian trụ và không gian cầu gradient nồng độ được biểu thị:

- không gian trụ:

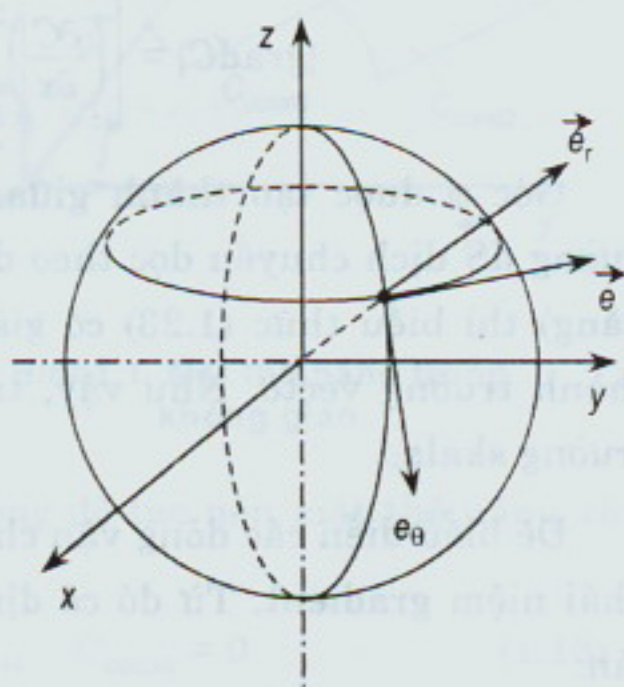
$$\text{grad}C = \frac{\partial C}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi + \frac{\partial C}{\partial z} \vec{e}_z \quad (1.27)$$

- không gian cầu:

$$\text{grad}C = \frac{\partial C}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r \cdot \sin \varphi} \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \quad (1.28)$$



Hình 1.2. Hướng vectơ trên không gian trụ



Hình 1.3. Hướng vectơ trên không gian cầu

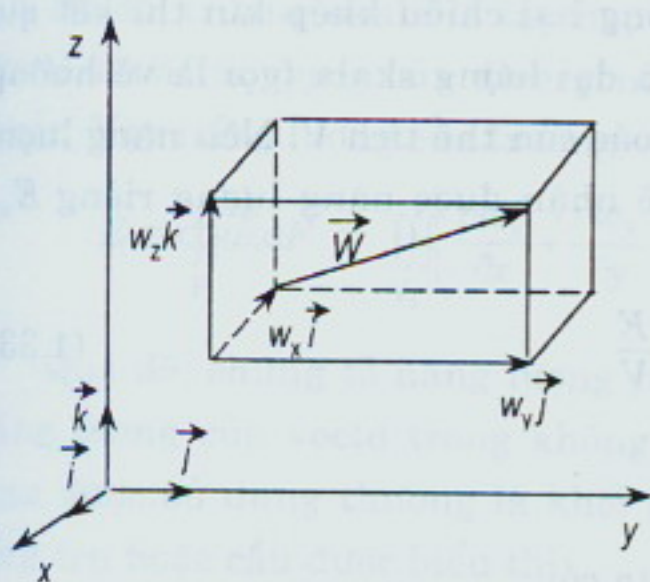
1.2.2. Trường vectơ, divergenz. Định luật Gauss

Quá trình vận chuyển và sự chuyển hoá vật chất trong thiết bị gắn với dòng chuyển động đặc trưng bằng vectơ vận tốc, là đại lượng có giá trị, hướng chuyển động và có ý nghĩa. Không gian chứa mọi điểm có vận tốc như vậy tạo thành trường vectơ.

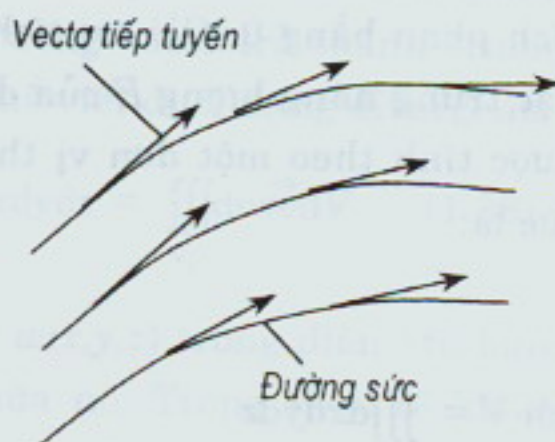
Hàm toán học của vectơ vận tốc trong hệ tọa độ x, y, z có dạng:

$$\vec{w}(x, y, z) = w_x(x, y, z)\vec{i} + w_y(x, y, z)\vec{j} + w_z(x, y, z)\vec{k} \quad (1.29)$$

Trong đó, w_x , w_y và w_z là các skala thành phần của vectơ vận tốc. $\vec{i}$ và $\vec{j}$ và $\vec{k}$ là các vectơ đơn vị, (hình 1.4).



Hình 1.4. Vectơ vận tốc



Hình 1.5. Đường sức của trường vectơ

Gradient của trường skala tạo thành trường vectơ riêng. Trong đó mỗi giá trị thế năng của nồng độ $C(x, y, z)$ có một vectơ $\text{grad}C$.

Nếu tất cả các vectơ trong không gian vectơ đều có giá trị bằng nhau, thì các hướng tác dụng có thể được thay thế bằng các tiếp tuyến (gọi vectơ tiếp tuyến) và chúng liên kết thành đường, được gọi là đường sức của trường vectơ. Có thể là đường chuyển động, đường lực hoặc đường cường độ như hình 1.5.

Phương trình đường sức có quan hệ:

$$\frac{dx}{w_x(x, y, z)} = \frac{dy}{w_y(x, y, z)} = \frac{dz}{w_z(x, y, z)} \quad (1.30)$$

Lấy không gian vectơ có thể tích V . Vectơ vận tốc $\vec{w}$ đi qua F là tiết diện trong V , có giá trị, hướng và ý nghĩa. Nếu có nguyên tố dF chuyển động với vận tốc w theo hướng lập với hướng chuẩn một góc $\varphi < 90^\circ$ thì dF sẽ chuyển động theo hướng chuẩn và lập thành vectơ $d\vec{F} = w_n \vec{n}$ (hình 1.6). Lượng vật chất chuyển động qua bề mặt dF có giá trị:

$$d\vec{F} \cdot \vec{w} = |d\vec{F}| |\vec{w}| \cos \varphi = w_n dF \quad (1.31)$$

và năng lượng trên toàn bề mặt được tính:

$$E = \oint_F \vec{w} \cdot d\vec{F} = \oint_F w_n \cdot dF \quad (1.32)$$

Phụ thuộc vào hướng của không gian vectơ mà tích phân trên có dấu (+) hoặc (-). Nếu các dòng chuyển động hai chiều khép kín thì kết quả tích phân bằng 0. Giá trị tích phân là đại lượng skala (gọi là vô hướng) đặc trưng năng lượng E của dòng w hoặc của thể tích V . Nếu năng lượng được tính theo một đơn vị thể tích sẽ nhận được năng lượng riêng E_{sp} , tức là:

$$E_{sp} = \frac{E}{V} \quad (1.33)$$

với $V = \iiint_V dx dy dz$.

Thay E và V vào công thức (1.33) ta có:

$$E_{sp} = \frac{\oint_F \vec{w} \cdot d\vec{F}}{\iiint_V dx dy dz} \quad (1.34)$$

Divergenz của trường vectơ tại điểm P có vận tốc $\vec{w}$ trong F (hoặc V) được tính:

$$\text{div} \vec{w} = \lim_{\substack{F_i \rightarrow 0 \\ (i \rightarrow \infty)}} \frac{\oint_{F_i} \vec{w} \cdot d\vec{F}}{\iiint_V dx dy dz} = \lim_{F_i \rightarrow 0} \frac{\oint_{F_i} w_n \cdot dF}{\iiint_V dV} \quad (1.35)$$

Theo định luật tích phân của Gauss thì:

$$\oint_F \vec{w} \cdot d\vec{F} = \iiint_{V_i} \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) dx dy dz \quad (1.36)$$

Thay vào phương trình (1.35) ta được:

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \vec{w} &= \lim_{F_i \rightarrow 0} \frac{\iiint_{V_i} \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) dx dy dz}{\iiint_{V_i} dx dy dz} \\ \operatorname{div} \vec{w} &= \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z}\end{aligned}\quad (1.37)$$

Vậy divergenz (div) là giá trị năng lượng của trường vectơ, một đại lượng vô hướng (skala) và bằng tổng của các đạo hàm riêng phần của vận tốc theo vectơ thành phần.

Do đó, trường skala là tập hợp của mọi divergenz vectơ thành phần, tức là dưới tác dụng của divergenz (div) trường vectơ trở thành trường skala. Vậy năng lượng của trường vectơ có thể viết dưới dạng divergenz:

$$E = \oint_F \vec{w} \cdot d\vec{F} = \iiint_{V_i} \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) dx dy dz = \iiint_{V_i} \operatorname{div} \vec{w} dV \quad (1.38)$$

Qua đó, chúng ta biểu diễn năng lượng của vectơ $w(x,y,z)$ trong diện kín bằng năng lượng của vectơ trong không gian chứa nó. Trong thực tế không gian được sử dụng thường là khối cầu hoặc trụ. Divergenz trong không gian trụ hoặc cầu được biểu thị:

· Trong không gian trụ:

$$\operatorname{div} \vec{w} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(r \cdot w_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \quad (1.39)$$

· Trong không gian cầu:

$$\operatorname{div} \vec{w} = \frac{1}{r^2} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 w_r) \right] + \frac{1}{r \cdot \sin \phi} \cdot \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} + \frac{1}{r \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial (\sin \theta, w_\theta)}{\partial \theta} \quad (1.40)$$

Trường hợp, một trường vectơ (như trường vận tốc của không gian bất kỳ có chứa hàm skala nồng độ $C(x,y,z)$, thì divergenz được biểu thị:

$$\begin{aligned}\operatorname{div}(\vec{w}, C) &= \frac{\partial(w_x C)}{\partial x} + \frac{\partial(w_y C)}{\partial y} + \frac{\partial(w_z C)}{\partial z} = \\ &= \vec{w} \operatorname{grad} C + C \operatorname{div} \vec{w}\end{aligned}\quad (1.41)$$

1.3. PHƯƠNG TRÌNH CÂN BẰNG TỔNG QUÁT

1.3.1. Điều kiện thiết lập phương trình

Một hỗn hợp phản ứng trong không gian thiết bị sẽ chuyển động qua dòng đối lưu hoặc dòng dẫn và được chuyển hoá. Sự thay đổi theo không gian và thời gian của các cấu tử, nhiệt năng và vận tốc chuyển hoá được xác định tùy theo điều kiện đã cho.

Các quá trình xảy ra trong thiết bị được thể hiện qua hệ phương trình vi phân theo cơ chế dòng vận chuyển đối với hệ đồng thể hoặc dị thể. Vì các phương trình đều ở dạng vi phân riêng phần, nên việc giải nghiệm của chúng rất khó khăn. Ở một số trường hợp, trong những điều kiện đặc biệt các phương trình vi phân này mới tồn tại ở dạng tích phân. Tức là có khả năng giải được khi biết được các điều kiện đầu và điều kiện biên, có nghĩa là xác định được các hằng số tích phân. Điều này cho phép giải nghiệm dễ dàng, song không mô tả chính xác và đầy đủ mọi diễn biến trong hệ.

Theo định luật bảo toàn về dòng hệ phương trình trên được thiết lập dễ dàng, song phải kèm theo những điều kiện cần thiết để bảo đảm phạm vi sử dụng rộng hơn và mức độ chính xác cao hơn. Đó là:

- Chỉ xét những quá trình xảy ra lân cận vùng cân bằng, tức là tuân theo các định luật về nhiệt động tuyến tính không thuận nghịch.
- Không bị chi phối bởi các hiện tượng chồng chéo, như quá trình chuyển khối do biến đổi nhiệt gây ra, hoặc hiện tượng khuếch tán nhiệt.
- Các hệ số của thừa số dẫn (hệ số khuếch tán, hệ số dẫn nhiệt, ...) phải không đổi, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất và nồng độ trong hệ.
- Áp suất của hệ không đổi.
- Hệ đồng thể.
- Hệ không xảy ra phản ứng hoá học.

1.3.2. Phương trình cân bằng tổng quát

1.3.2.1. Sự biến đổi qua dòng đối lưu và dòng dẫn

Phương trình cân bằng tổng quát được thiết lập trên cơ sở biến đổi của các đại lượng intensiv được đặc trưng bởi Γ của mật độ dòng (như khối lượng riêng ρ , nồng độ C hoặc nhiệt lượng riêng $\rho C_p T$).

Từ các điều kiện đã nêu, tức là sự cân bằng giữa các dòng trong hệ chỉ giới hạn cho dòng đối lưu và dòng dẫn. Gọi $\vec{j}_1$ là mật độ dòng dẫn và $\vec{j}_k$ là mật độ dòng đối lưu, thì dòng tổng sẽ là:

$$\vec{j} = \vec{j}_k + \vec{j}_1 = \vec{\omega} \cdot \Gamma + (-\delta \text{grad} \Gamma) \quad (1.42)$$

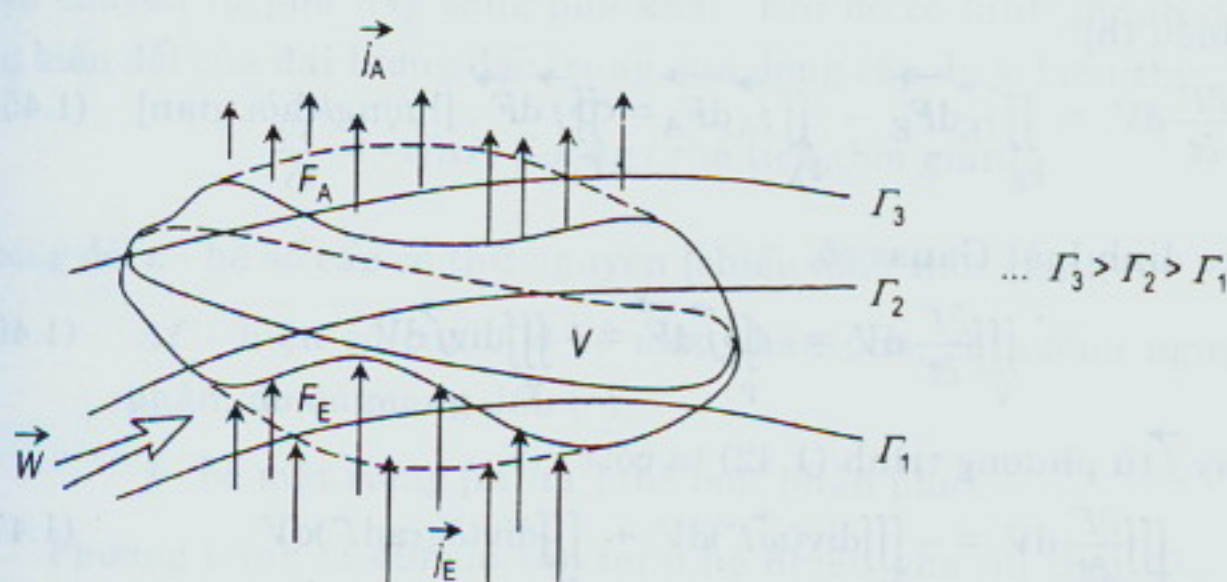
trong đó:

$$\vec{j}_k = \vec{\omega} \cdot \Gamma [\text{lượng} / \text{diện tích} \cdot \text{thời gian}];$$

$$\vec{j}_1 = -\delta \text{grad} \Gamma [\text{lượng} / \text{diện tích} \cdot \text{thời gian}];$$

với δ - hệ số dẫn, dấu (-) thể hiện hướng ngược với gradient.

Xét không gian chứa Γ là đại lượng đặc trưng nồng độ cấu tử chịu tác động của những vectơ vận tốc. (trong đó một cấu tử chuyển động cùng kéo theo cấu tử khác). Hình 1.6 biểu thị sự chuyển động của vectơ j qua thể tích V có chứa các đường sức Γ .



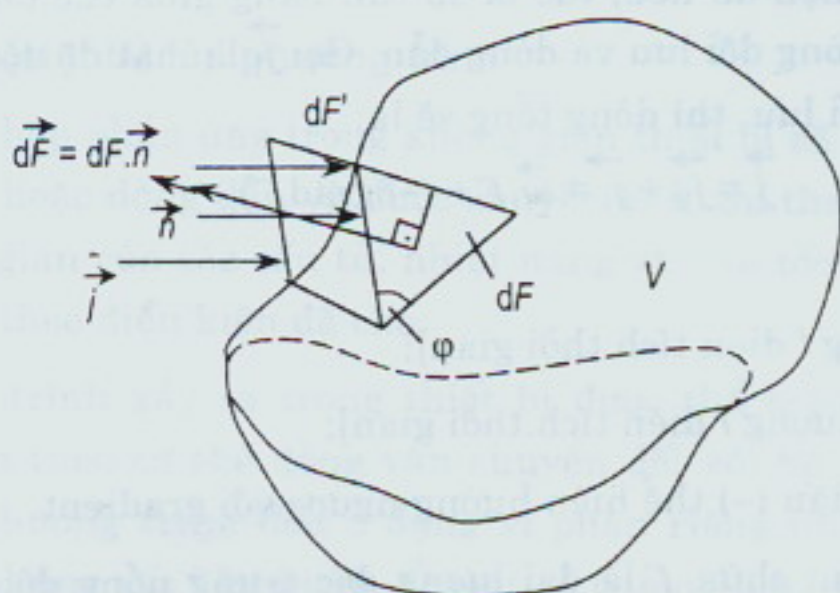
Hình 1.6. Đường sức của vận tốc

Thông thường vectơ mật độ dòng vào $\vec{j}_E$ không vuông góc với diện F_E và khi ra cũng không theo hướng chuẩn của diện F_A , nên các dòng chỉ hình thành do sự kết hợp giữa dòng với mặt chiếu dF của nguyên tố dF (hình 1.7).

Dòng vào và ra ở các mặt được tính:

$$dJ_E = \vec{j}_E \cdot d\vec{F}_E = |\vec{j}_E| \cdot |d\vec{F}_E| \cos \varphi_E \quad (1.43)$$

$$dJ_A = \vec{j}_A \cdot d\vec{F}_A = |\vec{j}_A| \cdot |d\vec{F}_A| \cos \varphi_A \quad (1.44)$$



Hình 1.7. Góc tạo thành giữa vectơ mật độ dòng và bề mặt dF

Sự thay đổi của đại lượng đặc trưng theo thời gian trong không gian V được biểu thị:

$$\iiint_V \frac{\partial \Gamma}{\partial t} dV = \iint_{F_E} \vec{j}_E dF_E - \iint_{F_A} \vec{j}_A dF_A = \oint_F \vec{j} dF, [\text{lượng/thời gian}] \quad (1.45)$$

Theo định luật Gauss có.

$$\iiint_V \frac{\partial \Gamma}{\partial t} dV = - \oint_F \vec{j} dF = - \iiint_V \text{div} \vec{j} dV \quad (1.46)$$

Thay $\vec{j}$ từ phương trình (1.42) ta có:

$$\iiint_V \frac{\partial \Gamma}{\partial t} dV = - \iiint_V \text{div}(\vec{\omega} \Gamma) dV + \iiint_V \text{div}(\delta \text{grad} \Gamma) dV \quad (1.47)$$

Thứ nguyên của các thừa số trong phương trình là [lượng/thời gian] cụ thể:

$$\left[\frac{\partial \Gamma}{\partial t} dV \right] = \left[\frac{\text{lượng}}{\text{thời gian} \cdot \text{thể tích}} \cdot \text{thể tích} \right] = [\text{lượng/thời gian}]$$

$$\left[\vec{\omega} \Gamma \cdot dF \right] = \left[\frac{\text{chiều dài}}{\text{thời gian}} \cdot \frac{\text{lượng}}{\text{thể tích}} \cdot \text{diện tích} \right] = [\text{lượng/thời gian}]$$

$$\left[\delta \text{grad} \Gamma \cdot dF \right] = \left[\frac{\text{diện tích}}{\text{thời gian}} \cdot \frac{1}{\text{chiều dài}} \cdot \frac{\text{lượng}}{\text{thể tích}} \cdot \text{diện tích} \right] = [\text{lượng/thời gian}]$$

$$\left[\text{div}(\vec{\omega} \Gamma) dV \right] = \left[\frac{1}{\text{chiều dài}} \cdot \frac{\text{chiều dài}}{\text{thời gian}} \cdot \frac{\text{lượng}}{\text{thể tích}} \cdot \text{thể tích} \right] = [\text{lượng/thời gian}]$$

$$\left[\text{div}(\delta \text{grad} \Gamma) dV \right] = \left[\frac{1}{\text{chiều dài thời gian}} \cdot \frac{\text{diện tích}}{\text{chiều dài}} \cdot \frac{1}{\text{thể tích}} \cdot \text{lượng} \right] = [\text{lượng/thời gian}]$$

Tích phân phương trình (1.47) cho ra:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\text{div}(\vec{w}\Gamma) + \text{div}(\delta \text{grad} \Gamma) \quad (1.48)$$

Các thừa số của phương trình (1.48) có thứ nguyên [lượng/thời gian.thể tích]. Vậy, trong hệ đồng thể, không có phản ứng hoá học, sự biến thiên của đại lượng đặc trưng bằng tổng các đại lượng biến đổi qua dòng đối lưu và dòng dẫn.

1.3.2.2. Sự biến đổi qua hệ nhiều pha có phản ứng hoá học

Trong hệ dị thể (có nhiều pha) các cấu tử của hỗn hợp phản ứng sẽ vận chuyển từ pha này sang pha khác. Khi đó có hình thành dòng cấp. Sự biến đổi của đại lượng đặc trưng qua dòng cấp được biểu thị:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\epsilon f \Delta \Gamma, [\text{lượng} / \text{thể tích, thời gian}] \quad (1.49)$$

trong đó: ϵ - hệ số cấp có thứ nguyên [chiều dài / thời gian];

$\Delta \Gamma$ - hiệu số của Γ ở bề mặt phân pha, có hướng ngược với vi phân, do đó mang dấu (-);

f - bề mặt riêng [m^2/m^3] (bề mặt phân pha).

Phương trình (1.49) chỉ tồn tại ở hệ nhiều pha (dị thể). Do đó trong hệ đồng nhất (một pha) nó không tồn tại và được thay thế bởi dòng dẫn. Như vậy, ở hệ dị thể không có phản ứng phương trình cân bằng có dạng:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\text{div}(\vec{w}\Gamma) + \text{div}(\delta \text{grad} \Gamma) - \epsilon f \Delta \Gamma \quad (1.50)$$

Trong trường hợp hệ có phản ứng hoá học, tức là tồn tại dòng phát sinh G thì phương trình (1.50) có dạng:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\text{div}(\vec{w}\Gamma) + \text{div}(\delta \text{grad} \Gamma) - \epsilon f \Delta \Gamma + G \quad (1.51)$$

Phương trình cân bằng tổng quát (1.51) có dạng của phương trình vi phân riêng phần được Damköhler thiết lập 1936, còn được gọi phương trình dòng. Ý nghĩa các thừa số thể hiện theo sơ đồ khối:

$$\boxed{\text{Sự thay đổi theo thời gian}} = \boxed{\text{Thay đổi qua dòng đối lưu}} + \boxed{\text{Thay đổi qua dòng dẫn}} - \boxed{\text{Thay đổi qua dòng cấp}} + \boxed{\text{Thay đổi qua dòng phát sinh}}$$

Các dấu (+) và (-) trước các khối đặc trưng chiều của dòng cùng hoặc khác chiều với dấu tích phân.

1.3.3. Hệ phương trình vi phân

Một quá trình xảy ra trong thiết bị phản ứng, nếu không có những điều kiện giới hạn, thường xảy ra đồng thời dòng vật liệu, dòng nhiệt năng và dòng động năng. Tuy nhiên các dòng có mức độ diễn biến khác nhau. Vì vậy, trong thực tế tính toán có thể xét riêng lẻ từng dòng độc lập dựa theo những điều kiện hợp lý. Đặc trưng cho dòng vật liệu là các cấu tử của hỗn hợp phản ứng được tính bằng kg hoặc kmol, cũng có thể tính theo khái niệm mật độ như khối lượng riêng kg/m^3 hoặc nồng độ kmol/m^3 .

Đặc trưng cho dòng năng lượng là nhiệt năng thể hiện qua nhiệt độ trong hệ. Theo lý thuyết của nhiệt động thì nhiệt năng trong hệ đẳng áp được tính theo công thức:

$$dQ = dU + PdV = d(mC_pT) \quad (1.52)$$

với năng lượng $Q = mC_pT, \text{kJ};$

và năng lượng riêng $\frac{Q}{V} = \rho C_pT, \text{kJ/m}^3 \quad (1.53)$

Công thức tính động lượng:

$$[\text{động lượng}] = [m.w], \text{kgm/s} \quad (1.54)$$

Tính theo mật độ dòng:

$$[\text{động lượng / thể tích}] = [\rho.w], \text{kg/m}^2\text{s} \quad (1.55)$$

1.3.3.1. Phương trình cân bằng vật liệu

Phương trình cân bằng vật liệu có được khi thay đại lượng đặc trưng Γ bằng đối tượng là lượng vật liệu vận chuyển trong thiết bị. Dòng vật liệu có thể biểu diễn bằng dòng khối lượng hoặc dòng nồng độ (tức qua ρ hoặc C).

Phương trình cân bằng vật liệu biểu thị qua khối lượng:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div}(\rho \vec{w}) + \text{div}(D^* \text{grad} \rho) - \beta^* f \Delta \rho + G \quad (1.56)$$

D^* - hệ số khuếch tán phân tử;

β^* - hệ số cấp khối.

Thứ nguyên của các thừa số $[\text{kg}/\text{m}^3\text{h}]$.

Vậy, sự thay đổi theo thời gian của khối lượng riêng bằng tổng sự thay đổi qua:

- dòng đối lưu với vận tốc w ;
- dòng khuếch tán phân tử ngược với hướng gradient;
- dòng cấp khối giữa các pha ở bề mặt giới hạn;
- dòng phát sinh do phản ứng hoá học.

Phương trình (1.56) có ý nghĩa tổng quát và được vận dụng cho mọi vật liệu ở thể rắn, lỏng hoặc khí.

Tương tự, phương trình được biểu thị qua nồng độ mol:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\text{div}(C_j \vec{w}) + \text{div}(D \text{grad} C_j) - \beta_j f \Delta C_j + G_j \quad (1.57)$$

Thứ nguyên của các thừa số trong phương trình: $[\text{kmol}/\text{m}^3\text{h}]$.

C_j là nồng độ mol của cấu tử j . Dòng phát sinh G_j là đặc trưng cho lượng tạo thành hoặc mất đi từ cấu tử j do phản ứng, được tính:

$$G_j = \sum_i v_{ij} r_i \quad (1.58)$$

Phương trình (1.57) thể hiện sự thay đổi của nồng độ theo thời gian bằng tổng sự thay đổi của nồng độ qua:

- dòng đối lưu với vận tốc w ;
- dòng khuếch tán phân tử của cấu tử j từ nơi có nồng độ cao đến nơi có nồng độ thấp;
- dòng cấp của cấu tử j từ pha này sang pha khác;
- dòng phát sinh do chuyển hoá của cấu tử j .

1.3.3.2. Phương trình cân bằng nhiệt lượng

Thay Γ bằng nhiệt lượng riêng $\rho C_p T$ vào phương trình cân bằng tổng quát (1.50) ta được:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = -\text{div}(\rho C_p T \cdot \vec{w}) + \text{div}(a_T \text{grad} \rho C_p T) - \alpha^* f \Delta C_p \rho T + G \quad (1.59)$$

với a_T - hệ số dẫn nhiệt độ;

α^* - hệ số cấp nhiệt.

Sự thay đổi theo thời gian của nhiệt lượng riêng bằng tổng sự thay đổi của nhiệt lượng riêng qua:

- dòng đối lưu với trường chuyển động $w(x,y,z)$;

- dòng dẫn của nhiệt lượng từ vị trí có nhiệt độ cao đến vị trí có nhiệt độ thấp. Dòng dẫn được xác định theo định luật dẫn nhiệt của Fourie. Hệ số dẫn nhiệt độ a_T trong phương trình (1.59) có quan hệ với hệ số dẫn nhiệt λ theo công thức:

$$\lambda = a_T \rho C_p, \text{ kJ/m.h.độ} \quad (1.60)$$

- dòng cấp của nhiệt lượng giữa hai pha qua bề mặt giới hạn F do sự khác nhau về nhiệt độ giữa hai pha.

Hệ số cấp nhiệt α^* có quan hệ với α theo công thức:

$$\alpha = \alpha^* \rho C_p, \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{h.độ} \quad (1.61)$$

- dòng phát sinh nhiệt do nguồn hàm nhiệt $(-\Delta H_i)$ của i phản ứng.

Năng lượng toả ra hoặc mất đi do phản ứng hoá học gây ra, mà không có sự tham gia của các nguồn nhiệt khác như nhiệt hấp thụ, hấp phụ v.v. Tuy nhiên ở các quá trình phức tạp, như hấp phụ, hấp thụ hoá học thì mọi biến đổi của nhiệt năng đều được coi là dòng phát sinh G và được tính:

$$G = \sum_i (-\Delta H)_i r_i \quad (1.62)$$

1.3.3.3. Phương trình cân bằng động lượng

Giống như các trường hợp trên, khi thay Γ bằng một mật độ xung $\rho \vec{w}$, phương trình tổng quát trở thành phương trình cân bằng động lượng:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho \vec{w})}{\partial t} = & -\text{Div}(\rho \vec{w} \otimes \vec{w}) + \text{Div}(\nu \text{grad} \rho \vec{w}) - \\ & - \gamma f \Delta(\rho \vec{w}) + \text{grad} P, \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^2 \end{aligned} \quad (1.63)$$

với ν - độ nhớt thay hệ số dẫn;

γ - thay hệ số cấp.

Như vậy sự thay đổi theo thời gian của động lượng bao gồm sự thay đổi qua:

- dòng đối lưu của mật độ xung với vận tốc w ;
- dòng dẫn của chuyển động xung;
- dòng cấp của xung;
- dòng phát sinh một lượng xung do gradient áp suất trong hệ (không có nghĩa cho xung của mômen quay).

Lưu ý cách viết hoa (Div) và dấu nhân vectơ ($\odot$) là quy ước đã nêu ở chương trình toán cao cấp Tensor và cơ học dòng chuyển động. Tổng quát: Các quá trình vận chuyển được mô tả trong phương trình cân bằng giống nhau về nguyên lý. Mỗi dòng thể hiện bằng một thừa số trong phương trình. Ứng với mỗi phương trình chúng có cùng thứ nguyên. Về nguyên tắc các phương trình dòng đã nêu trên có thể dùng để mô tả mọi quá trình của công nghệ hoá học và công nghệ thực phẩm (như quá trình chưng luyện, hấp thụ, hấp phụ, kết tinh, truyền nhiệt, v.v.). Song chỉ khác là có bao nhiêu thừa số tồn tại, tức là thừa số nào có nghĩa và giá trị của các hệ số. Có thể tổng hợp tất cả các đại lượng trong các phương trình trên ở bảng sau:

Bảng 1.1. Các đại lượng

Tên gọi	Tổng quát		Hỗn hợp		Thành phần		Nhiệt lượng		Động lượng	
	Ký hiệu	Thứ nguyên	Ký hiệu	Thứ nguyên	Ký hiệu	Thứ nguyên	Ký hiệu	Thứ nguyên	Ký hiệu	Thứ nguyên
Lượng	Γ^*	Lượng	m	kg	n_j	kmol	mC_pT	kJ	mw	kgm/h
Mật độ	Γ	$\frac{\text{Lượng}}{\text{Thể tích}}$	ρ	kg/m ³	c_j	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$	ρC_pT	kJ/m ³	ρw	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{h}}$
Hệ số dẫn	δ	$\frac{\text{Diện tích}}{\text{Thời gian}}$	D^*	m ² /h	D_j	m ² /h	a_T	m ² /h	v	m ² /h
Hệ số cấp	ε	$\frac{\text{Chiều dài}}{\text{Thời gian}}$	β^*	m/h	β_j	m/h	α^*	m/s	γ	m/s
Dòng phát sinh	G	$\frac{\text{Lượng}}{\text{Thể tích} \times \text{thời gian}}$	G	kg/m ³ h	Σv_r	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3\text{h}}$	$\Sigma(-\Delta H)r_i$	$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^3\text{h}}$	gradp	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{h}^2}$

1.3.3.4. Khả năng vận dụng của hệ phương trình vi phân

1.3.3.4.1. Rút gọn kết hợp với điều kiện đầu và biên

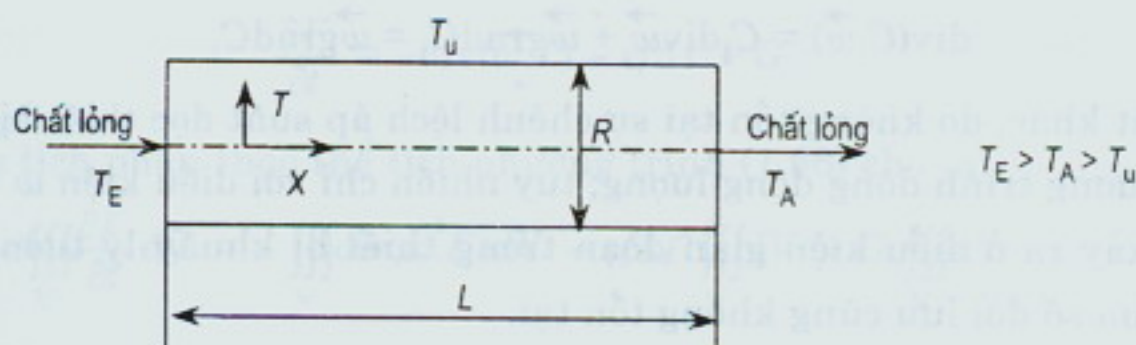
Trong công nghiệp hoá chất, công nghệ thực phẩm các quá trình đều được tập hợp bởi các dòng truyền chất, truyền nhiệt và truyền động lượng. Mô tả toán học của các dòng nêu trên là phương trình tổng quát với đại lượng đặc trưng Γ và cụ thể hơn là các phương trình cân bằng vật liệu, cân bằng nhiệt lượng và cân bằng động lượng. Chúng lập thành hệ phương trình vi phân:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_j}{\partial t} &= -\operatorname{div}(\vec{w}.C_j) + \operatorname{div}(D\operatorname{grad}C_j) - \beta_j f\Delta C_j + \sum_i v_{ji}r_i \\ \frac{\partial(\rho C_P T)}{\partial t} &= -\operatorname{div}(\vec{w}.\rho C_P T) + \operatorname{div}(\lambda\operatorname{grad}T) - \alpha f\Delta T + \sum_i (-\Delta H)_i r_i \\ \frac{\partial(\rho\vec{w})}{\partial t} &= -\operatorname{Div}(\rho\vec{w}_0.\vec{w}) + \operatorname{Div}(v\operatorname{grad}\rho\vec{w}) - \gamma f\Delta(\rho\vec{w}) + \operatorname{grad}P \end{aligned} \right\} (1.64)$$

Hệ phương trình (1.64) phụ thuộc nhau và có những đại lượng chung như vận tốc w . Nhiệt độ có ảnh hưởng quyết định đến vận tốc phản ứng, các thông số vật lý.

Hệ phương trình vi phân riêng phần, phi tuyến (1.64) không có khả năng giải nghiệm cụ thể. Vì vậy để có thể giải nghiệm hệ phương trình trên cần có những điều kiện cần thiết hoặc chúng đã được đơn giản hoá đến mức có thể giải được. Việc lập ra những điều kiện cho hệ phương trình hoặc đơn giản được chúng, chỉ có thể ở những hệ cụ thể trong thực tế. Song cần lưu ý, khi tiến hành đơn giản vẫn giữ được khả năng mô tả đối tượng đúng. Bên cạnh những điều kiện đã nêu ở mục 1.3.1 cần mở rộng thêm những giả thiết khác. Nếu giải theo phương pháp tích phân bất định thì hệ trên có tới bảy hằng số tích phân trong mỗi phương trình. Đó là những hằng số phụ thuộc vào thời gian và không gian. Vì vậy trước tiên cần xác định điều kiện đầu và điều kiện biên của hệ.

Điều kiện thời gian dễ dàng nhận thấy. Ví dụ, xét nồng độ của cấu tử j , thì thấy lúc đầu quá trình có giá trị C_0 , tức là $t = 0$ thì $C_j = C_0$. Điều kiện không gian có thể là cạnh dài, hay góc...như mô tả quá trình biến thiên nhiệt độ ở hình 1.8.



Hình 1.8. Điều kiện biên của nhiệt độ khi có dòng chất lỏng chảy qua ống

Dòng chất lỏng chuyển động qua ống có sự thay đổi lượng nhiệt mang theo do quá trình làm lạnh quanh ống. Khi đó điều kiện biên sẽ là:

Khi $X = 0$, $T = T_E$;

Khi $X = L$, $\frac{dT}{dX} = 0$ hoặc $X = R$, $\frac{dT}{dr} = 0$

Vậy, nếu biết điều kiện đầu và điều kiện biên cùng với khả năng đơn giản hoá hệ phương trình, sẽ giải quyết được những vấn đề thực tế, tuy nhiên cần lưu ý:

- Cần đơn giản đến mức có thể giải nghiệm dễ dàng song vẫn bảo đảm mô tả chính xác hệ đang xét;
- Cần biết trước điều kiện đầu và biên, các hệ số và hằng số vật lý có trong phương trình đã được biết.

1.3.3.4.2. Khả năng phân lập của hệ phương trình vi phân

Hệ phương trình (1.64) có thể được tách thành từng phương trình độc lập, hoặc từng thừa số của mỗi phương trình trên cơ sở:

- Dựa vào bản chất của dòng chảy, tính chất của hệ là liên tục hay gián đoạn, cụ thể: với thiết bị dạng trụ, chất lỏng chuyển động theo chế độ dòng hay xoáy đều có tổn thất về năng lượng ở trong nhân của dòng hoặc ở thành thiết bị, tức là có sự chênh lệch áp suất trong thiết bị theo hướng chuyển động. Ở dòng chuyển động xoáy có thể bỏ qua biến thiên vận tốc theo phương bán kính, còn ở chế độ dòng luôn tồn tại biến thiên vận tốc theo phương bán kính. Trong trường hợp của dòng giọt có giả thiết vận tốc không thay đổi, vì ở đó vận tốc lớn và xoáy mạnh (chỉ xảy ra ở tháp đệm). Khi đó thừa số đặc trưng cho dòng đối lưu trong phương trình cân bằng có thể viết:

$$\operatorname{div}(C_j \vec{w}) = C_j \operatorname{div} \vec{w} + \vec{w} \operatorname{grad} C_j = \vec{w} \operatorname{grad} C_j \quad (1.65)$$

Mặt khác, do không tồn tại sự chênh lệch áp suất dọc thiết bị nên bỏ qua phương trình dòng động lượng; tuy nhiên chỉ với điều kiện $w = 0$, tức là chỉ xảy ra ở điều kiện gián đoạn trong thiết bị khuấy lý tưởng; đồng thời thừa số đối lưu cũng không tồn tại.

- Dựa vào quá trình biến đổi của năng lượng, cụ thể: quá trình xảy ra mà không có sự tăng giảm của nhiệt độ, nghĩa là $T = \text{const}$, thì năng lượng cũng không đổi, khi đó phương trình cân bằng nhiệt năng sẽ không tồn tại. Đó là các quá trình đẳng nhiệt, tức là những quá trình có kèm theo sự truyền nhiệt, để làm nguội đối với phản ứng tỏa nhiệt và làm nóng đối với phản ứng thu nhiệt, nhằm duy trì nhiệt độ phản ứng không đổi, $T = \text{const}$.

1.3.3.4.3. Khả năng ứng dụng hệ phương trình vào thực tế

Hệ phương trình (1.64) chỉ có ý nghĩa nếu được vận dụng vào thực tiễn. Có nghĩa là hệ phương trình đã được xử lý và có nghiệm theo các khả năng nêu trên. Điều này được thực hiện theo những trường hợp cụ thể trong thực tế.

1) Sự khuấy trộn hoàn toàn

Sự khuấy trộn của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị được thực hiện nhờ sự khuấy đảo cơ học hoặc sự vận chuyển mạnh của hỗn hợp phản ứng.

Trong thiết bị khuấy trộn hoàn toàn có sự biến đổi đột ngột của hỗn hợp phản ứng, nghĩa là mọi phần tử trong không gian phản ứng tức thời đạt đến giá trị cuối và giữ nguyên trong suốt quá trình. Do đó $\operatorname{grad} \Gamma = 0$, tức là không tồn tại dòng dẫn. Vì ở điều kiện khuấy trộn hoàn toàn hệ số dẫn được thay thế bởi khả năng hoà trộn giữa các phần tử và đạt giá trị cực đại.

Từ vectơ mật độ dòng:

$$\vec{j} = \operatorname{div}[\vec{w} \cdot \Gamma + \delta \operatorname{grad} \Gamma]$$

do tác dụng của khuấy trộn hoàn toàn mà $\delta \rightarrow \infty$ và $\operatorname{grad} \Gamma = 0$, nên chỉ còn: $\vec{j} = \vec{j}_k = \operatorname{div}(\vec{w} \cdot \Gamma)$, là dòng đối lưu. Khi đó phương trình cân bằng được đơn giản còn:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\text{div}(\vec{w} \cdot \Gamma) - \epsilon f \Delta \Gamma + G \quad (1.66)$$

Lấy tích phân theo thể tích phương trình (1.66) cho ta:

$$\iiint_V \frac{\partial \Gamma}{\partial t} dV = - \iiint_V \text{div}(\vec{w} \cdot \Gamma) dV - \epsilon f \Delta \Gamma \iiint_V dV + G \iiint_V dV \quad (1.67)$$

với định luật Gauss:

$$\iiint_V \text{div}(\vec{w} \cdot \Gamma) dV = \oint_F \vec{w} \cdot \Gamma \cdot d\vec{F}$$

$$\text{mà: } \oint_F \vec{w} \cdot \Gamma \cdot d\vec{F} = \Gamma_A w_A F_A - \Gamma_E w_E F_E = \Gamma_A \dot{V}_A - \Gamma_E \dot{V}_E$$

$$\text{rút ra: } \iiint_V \text{div}(\vec{w} \cdot \Gamma) dV = \dot{V}(\Gamma_A - \Gamma_E) \quad (1.68)$$

$$\text{nếu } \dot{V}_A = \dot{V}_E = \dot{V}$$

Kết quả tích phân:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\frac{\dot{V}}{V}(\Gamma_A - \Gamma_E) - \epsilon f \Delta \Gamma + G \quad (1.69)$$

Phương trình (1.69) thoả mãn cho việc tính toán các loại thiết bị làm việc theo nguyên tắc có khuấy trộn hoàn toàn.

2) Làm việc liên tục, ổn định

Một thiết bị làm việc liên tục khi nguyên liệu được đưa vào và sản phẩm được lấy ra liên tục. Quá trình liên tục ổn định được biểu thị qua biểu thức:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\frac{\dot{V}}{V}(\Gamma_A - \Gamma_E) - \epsilon f \Delta \Gamma + G = 0 \quad (1.70)$$

3) Làm việc gián đoạn

Một thiết bị làm việc gián đoạn khi nguyên liệu và sản phẩm đưa vào và lấy ra theo từng mẻ, tức là không tồn tại dòng chuyển động và phụ thuộc vào thời gian. Quá trình gián đoạn được biểu thị qua công thức:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\epsilon f \Delta \Gamma + G \quad (1.71)$$

vì $w = 0$, tức $\frac{\dot{V}}{V}(\Gamma_A - \Gamma_E) = 0$.

4) Hệ đồng thể

Nếu hỗn hợp phản ứng là đồng nhất, chỉ tồn tại một pha, thì ta có hệ đồng thể và không tồn tại dòng cấp, tức $\epsilon f \Delta \Gamma = 0$.

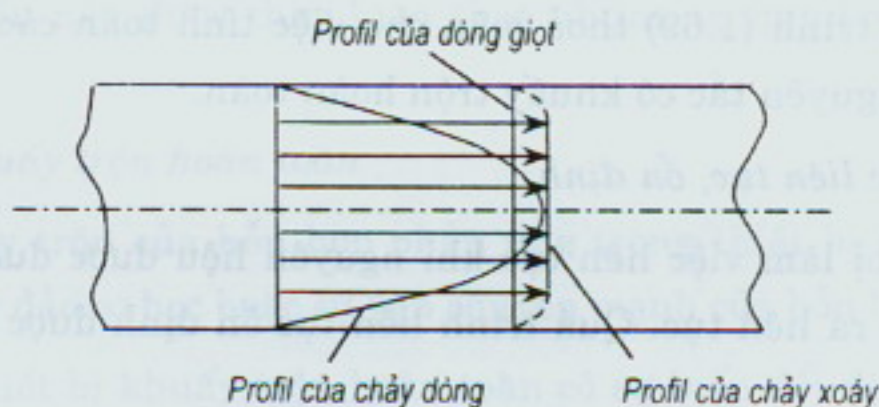
5) Hệ không có phản ứng hoá học

Nhiều quá trình trong công nghệ hoá học, không xảy ra phản ứng hoá học, mà chỉ có các quá trình vật lý thuần túy, như các quá trình phân riêng hoặc truyền nhiệt, chuyển khối. Với những hệ như vậy không tồn tại dòng phát sinh, tức là $G = 0$.

6) Hệ số hiệu quả

Trong phương trình cân bằng có chứa nhiều hệ số vật lý (như D , λ , γ hoặc β) phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nhiệt độ, áp suất, nồng độ v.v... nên luôn biến đổi trong không gian thiết bị, vì vậy khi tính toán, chúng phải được giới hạn theo những điều kiện cụ thể. Do đó người ta vận dụng giá trị hiệu quả để đảm bảo tính ổn định, và chấp nhận là hằng.

Ví dụ, thiết bị loại tháp có dòng vật liệu đi qua (hình 1.9).



Hình 1.9. Profil của dòng chảy

Ta thấy có hai dạng profil: dạng dòng giọt là dòng lý tưởng, vận tốc là hằng trên toàn tiết diện ống. Trái lại với dạng thực có dòng xoáy với vận tốc thay đổi, tuy nhiên rất gần với dòng giọt vì vận tốc lớn, còn chảy dòng có profil dạng hyperbol, có vận tốc bé nhất ở thành và vận tốc lớn nhất ở tâm của dòng. Do đó nếu có phản ứng xảy ra sẽ hình thành sự chênh lệch nồng độ giữa tâm và thành thiết bị, quá trình khuếch tán phụ thuộc vào bán kính thiết bị, nên dùng hệ số hiệu quả để các hệ số không còn phụ thuộc vào bán kính của thiết bị, như vậy chấp nhận là hằng để đơn giản mô tả toán học.

7) Đơn giản bất hướng chuyển động

Đặc trưng cho không gian toán học có ba hướng theo tọa độ Đềcác, theo cơ cấu trụ hoặc cầu. Tuy nhiên trong tính toán cụ thể sẽ dựa vào một hướng quyết định, ví dụ chỉ quan tâm dòng vào và ra, tức là chỉ xảy ra theo một hướng hoặc trong không gian khuấy trộn thì giá trị nồng độ không đổi, do tác dụng của cánh khuấy (khuấy trộn lý tưởng). Vì vậy trong nhiều trường hợp các quá trình xảy ra trong thiết bị chỉ theo một hướng dựa vào đầu vào và đầu ra. Qua đó việc tính toán sẽ đơn giản hơn nhiều.

Chương 2

PHƯƠNG TRÌNH TỶ LƯỢNG

2.1. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH PHƯƠNG TRÌNH TỶ LƯỢNG CỦA HỖN HỢP PHẢN ỨNG

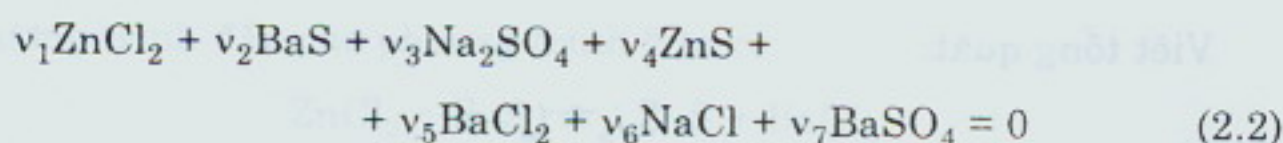
Việc xác định phương trình tỷ lượng của một hỗn hợp phản ứng dựa vào số lượng phản ứng độc lập cùng với số lượng phương trình phản ứng cần thiết để mô tả các phản ứng ấy. Nhiệm vụ này được thực hiện qua nghiên cứu của các nhà hoá học và sinh học. Tuy nhiên các cán bộ kỹ thuật cũng cần biết phương pháp tính toán để rút ra được những phương trình tỷ lượng phù hợp.

Xuất phát từ sự phân tích định tính của hỗn hợp phản ứng, người làm kỹ thuật có thể đưa ra được những thông tin về một phương trình phản ứng khái quát và dựa vào định luật bảo toàn thành lập hệ phương trình đại số trên cơ sở các thành phần riêng lẻ và hệ số tỷ lượng đã biết. Nghiệm của hệ phương trình này là những thông tin cần có. Phương pháp này được sử dụng thuần tuý bằng toán học nên cần có sự kiểm chứng qua thực nghiệm mới đáp ứng được thực tiễn. Dạng tổng quát của phương trình hoá học:

$$v_1 A_m B_n + v_2 C_o D_g + v_3 E_p F_s + \dots = 0 \quad (2.1)$$

Bằng phương pháp phân tích hoá học, các chất $A_m B_n$, $C_o D_g$, ... được xác định. Trong đó A, B... là các cấu tử thành phần của liên kết $A_m B_n$, $C_o D_g$, ... Khi có phản ứng hoá học $A_m B_n$ sẽ chuyển hoá; trong đó m là lượng cấu tử của A và n là lượng cấu tử của B. Sau phản ứng hoặc A, hoặc B (hoặc cả hai) sẽ xuất hiện ít nhất trong một sản phẩm. Để hiểu rõ hơn và thuận tiện trong vận dụng, ta xét ví dụ sau:

Một hỗn hợp phản ứng gồm 7 cấu tử tham gia là: kẽm clorua, bari sunfit, natri sunfat, kẽm sunfit, bari clorua, natri clorua và bari sunfat. Phương trình phản ứng tổng quát theo (2.1) có:



với $v_1, v_2, \dots, v_7$ - những hệ số tỷ lượng cần tìm.

Nhờ tính chất bảo toàn về khối lượng trong quá trình phản ứng người ta có thể thiết lập cân bằng về lượng cho từng nguyên tố trong phản ứng như sau:

$$\left. \begin{array}{l} \text{- Cân bằng lượng của kẽm:} \quad v_1 + v_4 = 0 \\ \text{- Cân bằng lượng của clo:} \quad 2v_1 + 2v_5 + v_6 = 0 \\ \text{- Cân bằng lượng của bari:} \quad v_2 + v_5 + v_7 = 0 \\ \text{- Cân bằng lượng của sunfit:} \quad v_2 + v_4 = 0 \\ \text{- Cân bằng lượng của sunfat:} \quad v_3 + v_7 = 0 \\ \text{- Cân bằng lượng của natri:} \quad 2v_3 + v_6 = 0 \end{array} \right\} \quad (2.3)$$

Biểu diễn hệ phương trình (2.3) gồm 6 phương trình và 7 ẩn số được viết dưới dạng ma trận:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \\ v_6 \\ v_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Ma trận có định thức bậc 5, vì tất cả bảy định thức bậc 6 đều bằng không. Ta thiết lập ma trận vuông có định thức 5 bằng cách xoá cột 5 và 7 và xoá dòng 6. Vậy:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = 1$$

Ma trận hệ số của hệ phương trình (2.3) có hạng 5, tức là tồn tại $7 - 5 = 2$ nghiệm độc lập tuyến tính đối với vectơ hệ số tỷ lượng. Vậy ta sẽ tìm được hai phương trình phản ứng độc lập.

Viết tổng quát:

$$j_o = i_o - r \quad (2.5)$$

trong đó: j_o - số phương trình phản ứng độc lập;

i_o - số hệ số tỷ lượng cần tìm;

r - hạng của ma trận hệ số.

Theo cách trên, người ta có thể chọn tùy ý v_5 và v_7 . Để đơn giản chọn v_5 và v_7 cho hai phương trình cần tìm là $(v_5, v_7) = (0, 1)$ và $(1, 0)$. Những hệ số tỷ lượng khác được xác định từ 2 hệ phương trình tương ứng với cặp nghiệm (v_5, v_7) đã được chọn:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} v_{11} \\ v_{21} \\ v_{31} \\ v_{41} \\ v_{61} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ -1 \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

và

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} v_{12} \\ v_{22} \\ v_{32} \\ v_{42} \\ v_{62} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ -2 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

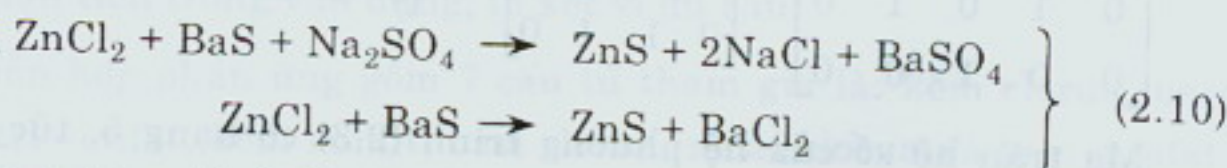
Nghiệm của hệ (2.6):

$$(v_{11}, v_{21}, v_{31}, v_{41}, v_{61}) = (-1, -1, -1, 1, 2) \quad (2.8)$$

và từ hệ (2.7):

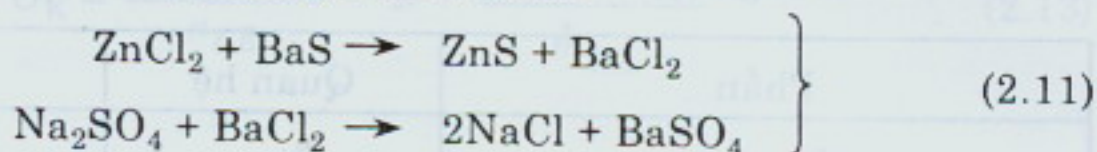
$$(v_{12}, v_{22}, v_{32}, v_{42}, v_{62}) = (-1, -1, 0, 1, 0) \quad (2.9)$$

Kết hợp với giá trị tự chọn v_5 và v_7 ta có kết quả tính được của các hệ số tỷ lượng. Thay các giá trị hệ số vào phương trình phản ứng tổng quát sẽ nhận được hai phương trình phản ứng sau:



Hệ hai phương trình (2.10) phụ thuộc vào giá trị tự chọn v_5 và v_7 và chưa tối giản, vì trong hai phương trình còn có những chất chung. Dem

trừ phương trình đầu cho phương trình 2 ta có:



Phương trình (2.11) đã tối giản. Nó có thể thay đổi tùy ý qua sự kết hợp tuyến tính từ hai hệ nghiệm trên. Tổng quát có thể biểu thị:

$$(v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7) = \alpha(-1, -1, -1, 1, 0, 2, 1) + \beta(-1, -1, 0, 1, 1, 0, 0) \quad (2.12)$$

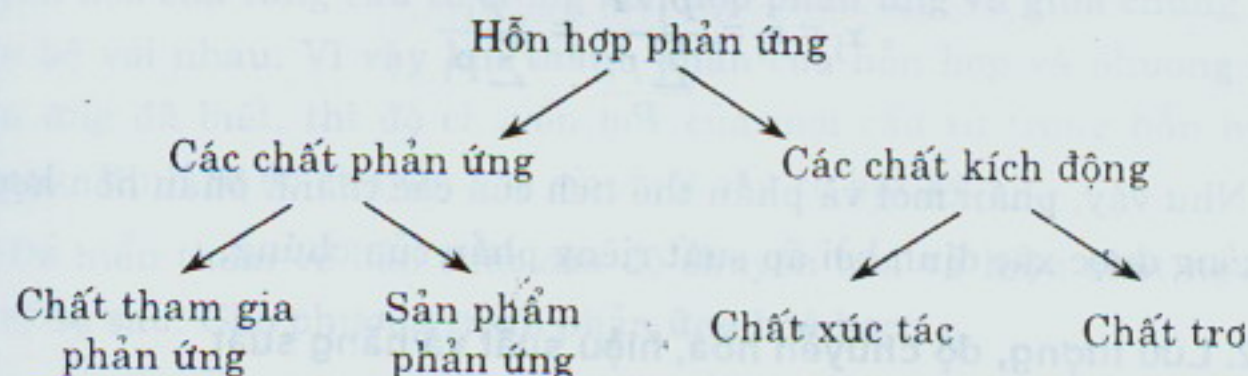
Theo quan hệ (2.12) α và β được chọn tùy ý song theo những yêu cầu sau:

- Chỉ tồn tại chỉ số nguyên (là số nguyên);
- Cho ra phương trình chuyển hoá đơn giản nhất;
- Phương trình chuyển hoá có khả năng phản ánh đúng cơ chế phản ứng.

2.2. NHỮNG ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRƯNG CỦA HỖN HỢP PHẢN ỨNG

2.2.1. Thành phần hỗn hợp phản ứng

Khái niệm của hỗn hợp phản ứng có thể biểu thị qua sơ đồ:



Hỗn hợp phản ứng bao gồm toàn bộ các chất có mặt trong thiết bị phản ứng. Đó là các chất phản ứng và kích động phản ứng.

Các chất phản ứng được phân biệt thành chất tham gia trực tiếp để chuyển hoá và chất được tạo thành là sản phẩm. Các chất kích động được phân thành chất trơ và chất xúc tác là những chất bản thân nó không bị chuyển hoá trong quá trình phản ứng. Chất xúc tác có tác dụng làm tăng hoặc giảm tốc độ phản ứng theo những hướng nhất định.

Để biểu diễn hỗn hợp phản ứng thường người ta dùng các khái niệm phần, quan hệ hoặc nồng độ của các thành phần có trong hỗn hợp phản ứng theo mol, khối lượng, thể tích hoặc áp suất.

Bảng 2.1. Thành phần của hỗn hợp phản ứng

Phần	Quan hệ	Nồng độ
mol $x_j = \frac{n_j}{\Sigma n_i}$	$X_j = \frac{n_j}{n_k}$	$C_j = \frac{n_j}{V}$ (kmol/m ³)
Khối lượng $y_j = \frac{m_j}{\Sigma m_i}$	$Y_j = \frac{m_j}{m_k} = \frac{g_j}{g_k}$	$C'_j = \frac{m_j}{V}$ (kg/m ³)
Thể tích $z_j = \frac{V_j}{\Sigma V_i} = \frac{V_j}{V}$	$Z_j = \frac{V_j}{V_k}$	Tương ứng với z_j
Áp suất (chỉ có khí lý tưởng)	$P_j = Px_j = Pz_j$	(Áp suất riêng phần)

Bảng 2.1 chỉ rõ để biểu thị thành phần của hỗn hợp phản ứng người ta dùng phần mol, quan hệ mol hoặc nồng độ mol. Tương tự đối với khối lượng hoặc thể tích. Đối với khí lý tưởng có quan hệ $pV = nRT$, có nghĩa là thể tích tỷ lệ với số mol và không phụ thuộc vào loại khí. Do đó phần mol và phần thể tích giống nhau, tức $x_j = z_j$. Tương tự $X_j = Z_j$. Áp suất riêng phần được tính: $p_j = P.x_j = P.z_j$. Từ đó rút ra:

$$x_j = z_j = \frac{p_j / P}{\sum \frac{p_i}{P}} = \frac{p_j}{\sum p_i}$$

Như vậy, phần mol và phần thể tích của các thành phần hỗn hợp khí lý tưởng được xác định bởi áp suất riêng phần của chúng.

2.2.2. Lưu lượng, độ chuyển hoá, hiệu suất và năng suất

Bên cạnh một số khái niệm về hỗn hợp phản ứng, người ta còn đề cập đến một số yếu tố để đánh giá thiết bị. Một loại thiết bị được đưa ra phải tạo ra được sản phẩm có chất lượng cao và năng suất lớn. Những đại lượng để đánh giá thiết bị có độ chuyển hoá, hiệu suất và năng suất.

- Lưu lượng $\dot{V}$ qua thiết bị là lượng chất chuyển qua thiết bị đó trong một đơn vị thời gian. Lưu lượng có thể được biểu thị bằng một cấu tử bất kỳ của hỗn hợp phản ứng hoặc cả hỗn hợp.

- Độ chuyển hoá U là một phần của cấu tử hoặc nhiều cấu tử tham gia phản ứng đã được chuyển hoá để tạo thành sản phẩm.

Độ chuyển hoá được tính theo biểu thức:

$$U_K = \frac{n_{KE} - n_{KA}}{n_{KE}} \quad \text{hoặc} \quad \frac{\dot{m}_{KE} - \dot{m}_{KA}}{\dot{m}_{KE}} \quad (2.13)$$

trong đó:

n_{KE}, n_{KA} - lượng cấu tử K khi vào và ra khỏi thiết bị, kmol;

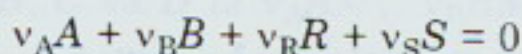
m_{KE}, m_{KA} - lưu lượng của cấu tử K khi vào và ra khỏi thiết bị, kg.

- Hiệu suất A của một phản ứng là tỷ số giữa lượng sản phẩm thu được từ một hoặc nhiều cấu tử tham gia với lượng của một hoặc nhiều cấu tử tham gia khác. Thông thường hiệu suất được biểu thị bởi tỷ số giữa khối lượng sản phẩm của cấu tử j với khối lượng của cấu tử bất kỳ K tham gia phản ứng. Hiệu suất được tính theo biểu thức:

$$A_j = \frac{g_{jA} - g_{jE}}{g_{KE}} \quad (2.14)$$

Ở những phản ứng phức tạp đồng thời có nhiều phản ứng xảy ra người ta biểu thị độ chuyển hoá và hiệu suất cho từng phản ứng đơn lẻ (ví dụ, $U_K^1, U_K^2 \dots$ là độ chuyển hoá của phản ứng 1, 2... hoặc $A_K^1, A_K^2 \dots$ là hiệu suất của phản ứng 1, 2...). Độ chuyển hoá thể hiện khả năng chuyển hoá của từng cấu tử trong hỗn hợp phản ứng và giữa chúng có sự quan hệ với nhau. Vì vậy khi thành phần của hỗn hợp và phương trình phản ứng đã biết, thì độ chuyển hoá của mọi cấu tử trong hỗn hợp sẽ được xác định từ độ chuyển hoá của một cấu tử bất kỳ.

Để hiểu thêm về bản chất của độ chuyển hoá và hiệu suất người ta xét ví dụ sau: Cho phương trình phản ứng hoá học:



trong đó: A và B - những cấu tử tham gia phản ứng;

R và S - sản phẩm của phản ứng.

Theo phương trình phản ứng có thể hiểu: có v_A cấu tử A chuyển hoá cùng v_B cấu tử B sẽ tạo ra được v_R cấu tử R và v_S cấu tử S . Sự thay đổi số mol của từng cấu tử sẽ là:

$$\Delta n_j = n_{jA} - n_{jE} \quad (j \text{ là } A, B, R \text{ hoặc } S) \quad (2.15)$$

Cho các chất tham gia phản ứng $\Delta n < 0$ và sản phẩm tạo thành $\Delta n > 0$. Dấu của quan hệ (2.15), tức là của Δn tương ứng với dấu của hệ số tỷ lượng v_j trong phương trình phản ứng (có nghĩa là v_j của các chất tham

gia phản ứng mang dấu (-) và của sản phẩm mang dấu (+)). Vì vậy thương của Δn_j và v_j phải luôn luôn dương và là hằng số cho mỗi phản ứng, nên được định nghĩa như là bước phản ứng, tức là:

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta n_A}{v_A} = \frac{\Delta n_B}{v_B} = \frac{\Delta n_R}{v_R} = \frac{\Delta n_S}{v_S} = \text{const} \quad (2.16)$$

Từ khái niệm về bước phản ứng người ta đã đưa ra vận tốc phản ứng (nói rõ hơn ở chương động hoá học) và sử dụng để tính toán thiết bị phản ứng. Trong tính toán người ta không dùng khái niệm bước phản ứng do nhược điểm là tồn tại thứ nguyên và giá trị của nó không được giới hạn ở giữa 0 và 1 như là độ chuyển hoá.

Mỗi phản ứng hoá học đều đạt đến thời điểm dừng (tức là đạt đến cân bằng). Khi đó phản ứng có độ chuyển hoá cực đại $U_{\max}$ và cũng có hiệu suất cực đại $A_{\max}$. Vì vậy, trong thực tế tính toán người ta thường dùng độ chuyển hoá tương đối và hiệu suất tương đối với biểu thị:

$$U_{td} = \frac{U}{U_{\max}} \quad \text{và} \quad A_{td} = \frac{A}{A_{\max}} \quad (2.17)$$

Năng suất của thiết bị phản ứng được định nghĩa bằng tích của lưu lượng với độ chuyển hoá hoặc tích của lưu lượng với hiệu suất phản ứng. Như vậy khi độ chuyển hoá và hiệu suất đạt giá trị cực đại bằng 1, thì giá trị của năng suất chính bằng lưu lượng qua thiết bị. Trong thực tế sản xuất (trong kỹ thuật) để thống nhất với cách gọi chung với mọi loại thiết bị (kể cả những thiết bị chỉ thực hiện các quá trình vật lý thuần túy) người ta thường gọi lưu lượng là năng suất thiết bị.

2.3. TÍNH TOÁN PHƯƠNG TRÌNH TỶ LƯỢNG

2.3.1. Quan hệ định lượng trong liên kết hoá học

Một liên kết hoá học thể hiện được không những chất lượng của chất được biểu thị, mà còn chỉ ra được thành phần định lượng của các cấu tử trong đó. Điều kiện để tính toán quan hệ định lượng là biết trước được khối lượng nguyên tử hoặc phân tử của các cấu tử. Giả dụ có liên kết $A_n B_m$, thì quan hệ định lượng của từng cấu tử A và B trong liên kết được biểu thị qua công thức:

$$g_A = \frac{nM_A}{M_{A_n B_m}} \quad \text{và} \quad g_B = \frac{mM_B}{M_{A_n B_m}} \quad (2.18)$$

Với M là khối lượng phân tử hoặc nguyên tử của các cấu tử, n và m là số lượng nguyên tử của cấu tử tương ứng. Ví dụ, tính liên kết NH_3 . Phân tử NH_3 chứa một nguyên tử nitơ và ba nguyên tử hydro. Biết khối lượng nguyên tử của nitơ là 14 và của hydro là 1. Vậy một phân tử NH_3 có khối lượng là 17. Trong liên kết NH_3 chứa lượng các cấu tử thành phần:

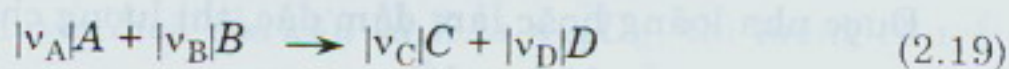
$$\text{N} : \text{NH}_3 = 14 : 17 = 0,824 \text{ phần khối lượng của nitơ}$$

$$3\text{H} : \text{NH}_3 = 3 : 17 = 0,176 \text{ phần khối lượng của hydro}$$

Biểu thị theo phần trăm có 82,4% N_2 và 17,6% H_2 trong liên kết NH_3 , có nghĩa là nếu có 100 g NH_3 sẽ thu được 82,4 g N_2 và 17,6 g H_2 . Từ quan hệ định lượng này người ta có thể xác định được thành phần các cấu tử trong một lượng đã biết của một liên kết hoá học, chẳng hạn, nếu liên kết NH_3 có 50 g thì lượng N_2 trong đó là 41,2 g và H_2 là 8,8 g.

2.3.2. Quan hệ định lượng của phản ứng hoá học

Giống với liên kết hoá học, một phương trình phản ứng cũng thể hiện được quan hệ định lượng của các cấu tử trong hỗn hợp phản ứng. Xét phương trình phản ứng:



trong đó: A, B, C và D - đặc trưng vật thể và mang giá trị 1.

Để tính toán lượng của từng cấu tử trong hỗn hợp phản ứng của quá trình chuyển hoá, người ta nhân tích $v_K K$ với khối lượng nguyên tử (hoặc phân tử) tương ứng M_K (kg/kmol). Theo phương trình phản ứng (2.19) lượng của các cấu tử A, B, C và D là $v_A A M_A, v_B B M_B, v_C C M_C$ và $v_D D M_D$ (kg). Vì $A = B = C = D = 1$, nên phương trình (2.19) được biểu thị theo quan hệ cân bằng lượng:

$$|v_A|M_A + |v_B|M_B = |v_D|M_D + |v_C|M_C \quad (2.20)$$

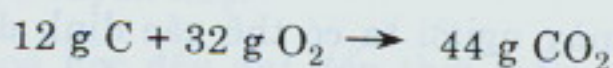
Mỗi thừa số trong phương trình biểu thị lượng (kg, g) của cấu tử trong hỗn hợp phản ứng (cấu tử tham gia và sản phẩm của phản ứng). Quan hệ này thoả mãn với tính chất của định luật bảo toàn khối lượng. Phương trình (2.20) là cách thể hiện cụ thể của phương trình (2.19) khi lượng được tính bằng kg (hoặc g). Tuy nhiên trong những trường hợp sử dụng thứ nguyên khác với cách biểu thị trên vẫn phù hợp. Vì vậy, phương trình (2.19) là dạng tổng quát và có qui ước về dấu cho các hệ số

tỷ lượng. Đối với các cấu tử tham gia phản ứng (vế trái) hệ số tỷ lượng v_j có giá trị (-) âm, còn sản phẩm của phản ứng (vế phải) mang dấu (+). Do đó theo định luật bảo toàn có thể viết dạng tổng quát:

$$v_A A + v_B B + \dots + v_I I = 0, \text{ hoặc } \sum_j v_{kj} K_j = 0 \quad (2.21)$$

Ví dụ phản ứng: $C + O_2 \rightarrow CO_2$

Phương trình biểu thị: 1 nguyên tử cacbon kết hợp với 2 nguyên tử oxy tạo thành một phân tử cacbonic. Nếu tính theo khối lượng nguyên tử có: 12 g C, 32 g O_2 và 44 g CO_2 và phương trình trên có dạng:



Nếu dùng 24 g C thì lượng O_2 cũng phải dùng 64 g và đạt được lượng CO_2 là 88 g.

2.3.3. Quan hệ định lượng của dung dịch

Dung dịch được tạo thành khi hoà chất tan trong dung môi. Độ hoà tan phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ. Dung dịch có thể:

- Được pha loãng hoặc làm đậm đặc, thì lượng chất hoà tan của dung dịch trước và sau vẫn không đổi.

- Trộn lẫn hai dung dịch có cùng chất hoà tan vào nhau, thì lượng chất hoà tan trong dung dịch (hỗn hợp) bằng tổng lượng chất hoà tan trong hai dung dịch đầu.

Xét hỗn hợp hai dung dịch là A với nồng độ y_1 và B với nồng độ y_2 . Nếu trộn a gam dung dịch A và b gam dung dịch B, thì hỗn hợp có khối lượng là $(a + b)$ gam. Khi đó lượng chất tan trong dung dịch A là ay_1 và trong dung dịch B là by_2 . Nếu hỗn hợp có nồng độ chất tan là y_3 thì lượng chất tan trong hỗn hợp là $(a + b)y_3$. Phương trình cân bằng vật liệu cho hỗn hợp:

$$ay_1 + by_2 = (a + b)y_3 \quad (2.22)$$

Từ phương trình (2.22) có thể tính được nồng độ chất hoà tan trong hỗn hợp của hai dung dịch:

$$y_3 = \frac{ay_1 + by_2}{(a + b)} \quad (2.23)$$

Phương trình tổng quát cân bằng vật liệu của hỗn hợp gồm nhiều dung dịch có cùng chất tan trộn lẫn vào nhau:

$$m_1 y_1 + m_2 y_2 + \dots = (m_1 + m_2 + \dots) y_m$$

với y_i - nồng độ chất tan của dung dịch i với khối lượng m_i ;

y_m - nồng độ của hỗn hợp M.

2.3.4. Quan hệ giữa độ chuyển hoá và nồng độ

Theo định nghĩa của độ chuyển hoá cho thấy nó được tính toán từ số mol hoặc khối lượng của các cấu tử được chuyển hoá và nếu quá trình chuyển hoá xảy ra trong một thể tích không đổi thì cũng có thể tính trực tiếp từ nồng độ mol. Như vậy, nếu biết độ chuyển hoá của một cấu tử bất kỳ người ta có thể tính được nồng độ của cấu tử khác trong hỗn hợp phản ứng.

Nếu U_K là độ chuyển hoá của cấu tử K được chọn làm cấu tử chuẩn trong hỗn hợp phản ứng, tức là:

$$U_K = \frac{n_{KE} - n_{KA}}{n_{KE}} \quad (2.13)$$

và lượng được chuyển hoá của cấu tử K là $n_{KE} U_K$, thì lượng chuyển hoá của các cấu tử khác được tính theo quan hệ:

$$\left| \frac{v_j}{v_K} \right| n_{KE} U_K \text{ (mol)} \quad (2.24)$$

Công thức (2.24) được xác định dựa vào định nghĩa của bước phản ứng: $\Delta \lambda = \Delta n_j / v_j = \text{const}$ và cho thấy, đối với cấu tử tham gia phản ứng thì đó chính là lượng được chuyển hoá, còn đối với cấu tử tạo thành (sản phẩm) thì đó là lượng cấu tử thêm. Kết hợp với qui ước về dấu của hệ số tỷ lượng người ta có thể tính lượng cấu tử j bất kỳ trong hỗn hợp phản ứng theo công thức:

$$n_j = n_{jE} + \frac{v_j}{|v_K|} n_{KE} U_K \quad (2.25)$$

Tổng số mol của các cấu tử có trong hỗn hợp là:

$$\sum_i n_i = \sum_i n_{iE} + \sum_i \frac{v_i}{|v_K|} n_{KE} U_K \quad (2.26)$$

Từ các công thức (2.25) và (2.26) tính được phần mol của cấu tử j :

$$X_j = \frac{n_j}{\sum_i n_i} = \frac{n_{jE} + \frac{v_j}{|v_K|} n_{KE} U_K}{\sum_i n_{iE} + \frac{i}{|v_K|} n_{KE} U_K} \quad (2.27)$$

Chia cả tử và mẫu của phương trình (2.27) cho $\sum n_{iE}$ được;

$$X_j = \frac{X_{jE} + \frac{v_j}{|v_K|} X_{KE} U_K}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} U_K} \quad (2.28)$$

Từ công thức (2.28) tính được U_K nếu biết X_j :

$$U_K = \frac{X_{jE} - X_j}{\frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} X_j - \frac{v_i}{|v_K|} X_{KE}} \quad (2.29)$$

Khi tính toán thiết bị phản ứng cần biết thể tích thiết bị (lưu lượng) và vận tốc chuyển động. Dựa vào các số liệu này cũng có thể tính được độ chuyển hoá. Từ phương trình (2.26), chia cả hai vế cho $\sum n_{iE}$ ta được:

$$\frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_{iE}} = 1 + \frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} U_K \quad (2.30)$$

Đối với hỗn hợp khí lý tưởng, trong điều kiện áp suất và nhiệt độ không đổi, thì quan hệ về lượng tương đương với quan hệ thể tích, tức là:

$$\frac{\dot{V}_A}{\dot{V}_E} = \frac{(wF)_A}{(wF)_E} = 1 + \frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} U_K \quad (2.31)$$

trong đó: $\dot{V}_A$ và $\dot{V}_E$ - lưu lượng của hỗn hợp khí khi ra (A) và khi vào (E) thiết bị;

w - vận tốc của dòng chuyển động;

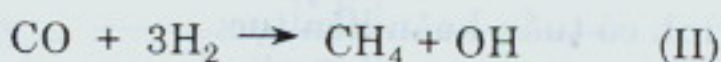
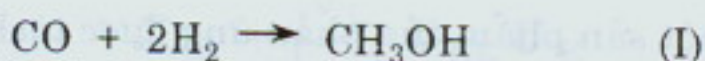
F - tiết diện ở cửa vào và cửa ra.

Nếu tiết diện ở cửa vào và ra như nhau thì quan hệ (2.31) có dạng:

$$\frac{w_A}{w_E} = 1 + \frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} U_K \quad (2.32)$$

Quan hệ (2.32) biểu thị tỷ số vận tốc lúc ra và vào của hỗn hợp phản ứng phụ thuộc vào độ chuyển hoá U_K .

Đối với phản ứng phức tạp, một cấu tử được chuyển hoá đồng thời thành nhiều sản phẩm thể hiện ở nhiều phản ứng, như trường hợp phản ứng song song:



Khi đó phần mol của cấu tử j được tính theo độ chuyển hoá U_K của n phản ứng sẽ là:

$$X_j = \frac{X_{jE} + \frac{v_j^{(I)}}{|v_K^{(I)}|} X_{KE} U_K^{(I)} + \dots + \frac{v_j^{(n)}}{|v_K^{(n)}|} X_{KE} U_K^{(n)}}{1 + \sum \frac{v_i^{(I)}}{|v_K^{(I)}|} X_{KE} U_K^{(I)} + \dots + \sum \frac{v_i^{(n)}}{|v_K^{(n)}|} X_{KE} U_K^{(n)}}} \quad (2.33)$$

Chia hai vế của phương trình (2.25) cho thể tích V của hỗn hợp phản ứng ta có nồng độ C :

$$C_j = C_{jE} + \frac{v_j}{|v_K|} C_{KE} U_K \quad (2.34)$$

Từ quan hệ (2.34) rút ra công thức tính độ chuyển hoá theo nồng độ:

$$U_K = \frac{C_j - C_{jE}}{\frac{v_j}{|v_K|} C_{KE}} \quad (2.35)$$

Tương tự đối với phản ứng phức tạp gồm nhiều phản ứng thì:

$$C_j = C_{jE} + \frac{v_j^{(I)}}{|v_K^{(I)}|} C_{KE} U_K^{(I)} + \dots + \frac{v_j^{(n)}}{|v_K^{(n)}|} C_{KE} U_K^{(n)} \quad (2.36)$$

Trong thực tế sản xuất người ta thường gặp một số trường hợp ngoại lệ sau:

- 1) Trong suốt thời gian phản ứng tổng số mol không đổi, tức $\sum v_i = 0$;
- 2) Phần lớn các trường hợp có phần mol, hoặc độ chuyển hoá của một số cấu tử tham gia phản ứng rất bé;

3) Các cấu tử tham gia phản ứng tồn tại trong phương trình phản ứng theo quan hệ tỷ lệ lượng;

4) Độ chuyển hoá chỉ đặc trưng cho cấu tử tham gia phản ứng;

5) Trong quá trình chuyển hoá một cấu tử của hỗn hợp phản ứng được tách ra;

6) Hoặc một sản phẩm của phản ứng được tách ra;

7) Quá trình có tuần hoàn liên tục;

8) Hỗn hợp phản ứng được đưa vào thiết bị ở nhiều vị trí khác nhau.

Những trường hợp từ 1 đến 4 được coi như điều kiện để tính toán thành phần mol [phương trình (2.28)]. Còn các trường hợp khác được xử lý cụ thể.

• *Trường hợp 5:* Trong quá trình chuyển hoá một cấu tử của hỗn hợp phản ứng được tách ra khỏi thiết bị, hoặc bị ngưng tụ, hoặc bị hấp thụ, hấp phụ, hoặc bốc hơi. Trong trường hợp này tổng số mol có trong thiết bị được tính:

$$\sum_i n_i = \sum_i n_{iE} + \frac{\sum v_i}{|v_K|} n_{KE} U_K - n_t \quad (2.37)$$

với n_t là số mol của cấu tử được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Vậy:

$$X_j = \frac{X_{jE} + \frac{v_j}{|v_K|} X_{KE} U_K}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} U_K - \frac{n_t}{\sum n_{iE}}} \quad (2.38)$$

Từ biểu thức (2.38) tính được độ chuyển hoá U_K :

$$U_K = \frac{X_{jE} - X_j \left(1 - \frac{n_t}{\sum n_{iE}} \right)}{\frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} X_j - \frac{v_j}{|v_K|} X_{KE}} \quad (2.39)$$

• *Trường hợp 6:* Khác với trường hợp 5 là cấu tử được tách ra là sản phẩm của phản ứng được tạo thành trong quá trình chuyển hoá. Lượng sản phẩm được tách n_t tính theo công thức:

$$n_t = \left| \frac{v_t}{v_K} \right| n_{KE} U_K, \quad \text{mol} \quad (2.40)$$

Khi đó tổng lượng của hỗn hợp phản ứng sẽ là:

$$\sum_i n_i = \sum_i n_{iE} + \frac{\sum v_i - v_t}{|v_K|} n_{KE} U_K \quad (2.41)$$

Phần mol của cấu tử j được tính:

$$X_j = \frac{X_{jE} + \frac{v_j}{|v_K|} X_{KE} U_K}{1 + \frac{\sum v_i - v_t}{|v_K|} X_{KE} U_K} \quad (2.42)$$

và độ chuyển hoá:

$$U_K = \frac{X_{jE} - X_j}{\frac{\sum v_i - v_t}{|v_K|} X_{KE} X_j - \frac{v_j}{|v_K|} X_{KE}} \quad (2.43)$$

• *Trường hợp 7:* Một phần của hỗn hợp phản ứng khi ra khỏi thiết bị được tuần hoàn trở lại, khi đó hỗn hợp vào có thêm một lượng tuần hoàn (hình 2.1).

Gọi m là hệ số tuần hoàn có:

$$m = \frac{\sum n_{it}}{\sum n_{iE}} \quad (2.44)$$

Nếu hỗn hợp phản ứng là chất khí thì:

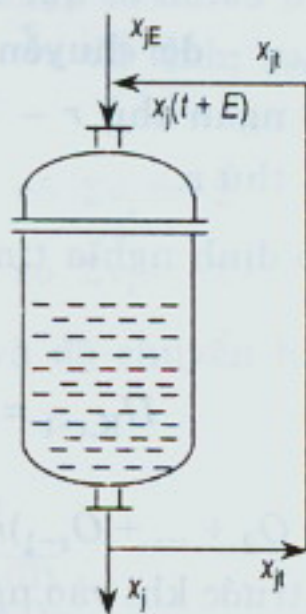
$$m = \frac{V_t}{V_E} \quad (2.45)$$

với V - thể tích.

Tổng số mol vào thiết bị:

$$\begin{aligned} \sum_i n_{i(t+E)} &= \sum_i n_{iE} + \sum_i n_{it} \\ &= (1 + m) \sum_i n_{iE} = \left(1 + \frac{1}{m}\right) \sum_i n_{it} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Hình 2.1. Phản ứng có tuần hoàn



Theo tính chất của hỗn hợp thì các cấu tử trước và sau khi hỗn hợp có lượng không đổi, mà chỉ có phần mol thay đổi, nên:

$$\left(\sum_i n_{iE} \right) X_{jE} + \left(\sum_i n_{it} \right) X_{jt} = \left(\sum_i n_{iE} + \sum_i n_{it} \right) X_{j(t+E)} \quad (2.47)$$

Rút ra quan hệ mol của cấu tử j :

$$X_{j(t+E)} = \frac{1}{1+m} X_{jE} + \frac{m}{1+m} X_{jt} \quad (2.48)$$

• *Trường hợp 8*: Hỗn hợp phản ứng được đưa vào thiết bị ở những vị trí khác nhau với những tỷ lệ khác nhau (hình 2.2).

Số mol của cấu tử j trước khi vào ngăn thứ r được tính theo công thức:

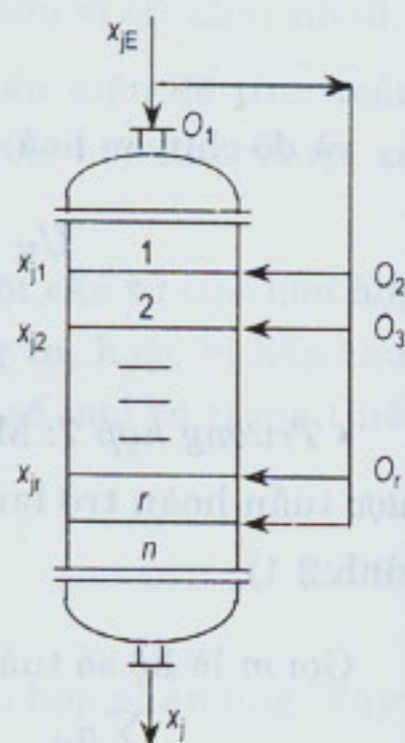
$$n_j = (O_1 + O_2 + \dots + O_r) n_{jE} + \frac{v_j}{|v_K|} n_{KE} U_{K,r-1} \quad (2.49)$$

trong đó:

O_i - phần lượng đi vào các ngăn;

$(O_1 + O_2 + \dots + O_r) n_{jE}$ - lượng mol của cấu tử j vào thiết bị, mol;

$U_{K,r-1}$ - độ chuyển hoá của cấu tử K ở ngăn thứ $r - 1$ (trước khi vào ngăn thứ r).



Hình 2.2. Hỗn hợp phản ứng vào thiết bị ở từng ngăn

Theo định nghĩa tính được độ chuyển hoá $U_{K,r-1}$:

$$U_{K,r-1} = \frac{(O_1 + O_2 + \dots + O_{r-1}) n_{KE} - n_{K,r-1}}{n_{KE}} \quad (2.50)$$

với $(O_1 + O_2 + \dots + O_{r-1}) n_{KE} - n_{K,r-1}$ - lượng mol của cấu tử K được chuyển hoá trước khi vào ngăn r ;

n_{KE} - lượng mol hỗn hợp vào thiết bị (tính theo cấu tử K);

$n_{K,r-1}$ - lượng mol chưa được chuyển hoá của cấu tử K trước khi vào ngăn thứ r (ra khỏi ngăn $r - 1$).

Vậy tổng số mol của hỗn hợp phản ứng sau khi ra khỏi ngăn $r - 1$ là:

$$\sum_i n_i = (O_1 + O_2 + \dots + O_r) \sum_i n_{iE} + \frac{\sum v_i}{|v_K|} n_{KE} U_{K,r-1} \quad (2.51)$$

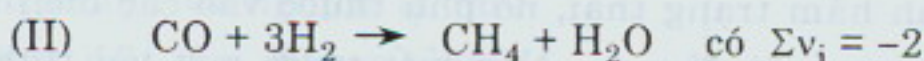
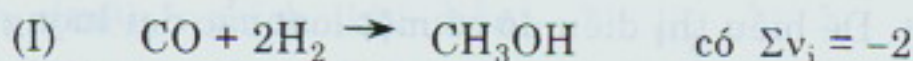
Phần mol của cấu tử j vào ngăn r là:

$$X_{jE,r} = \frac{(O_1 + O_2 + \dots + O_r)X_{jE} + \frac{v_j}{|v_K|} n_{KE} U_{K,r-1}}{(O_1 + O_2 + \dots + O_r) + \frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} U_{K,r-1}} \quad (2.52)$$

Khi hỗn hợp phản ứng vào ngăn r có thêm một lượng cấu tử K được chuyển hoá, nên $U_{K,r-1}$ tăng đến $U_{K,r}$. Khi đó phần mol X_j của ngăn r được tính:

$$X_{j,r} = \frac{(O_1 + O_2 + \dots + O_r)X_{jE} + \frac{v_j}{|v_K|} X_{KE} U_{K,r}}{(O_1 + O_2 + \dots + O_r) + \frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} U_{K,r}} \quad (2.53)$$

Ngoài những trường hợp đã nêu, trong thực tế có thể còn xuất hiện những trường hợp đặc biệt khác. Khi đó người ta có thể tiến hành khảo sát trên cơ sở phân tích hiện tượng như đã tiến hành ở các trường hợp trên. Các bước thực hiện được tiến hành theo tuần tự, trước tiên tính độ chuyển hoá U_K sau từng ngăn. Từ U_K tính các thành phần của hỗn hợp phản ứng. Trường hợp của những phản ứng phức tạp có nhiều phản ứng xảy ra đồng thời thì áp dụng các công thức đã nêu để tính, cụ thể cho phản ứng song song:



Chọn cấu tử CO làm chuẩn với $v_{CO} = -1$ và độ chuyển hoá $U_{CO}^{(I)}$, $U_{CO}^{(II)}$ đã tính được, vậy:

$$X_{CO} = \frac{X_{CO,E} U_{CO}^{(I)} - X_{CO,E} U_{CO}^{(II)}}{1 - 2X_{CO,E} U_{CO}^{(I)} - 2X_{CO,E} U_{CO}^{(II)}}$$

$$\text{và} \quad X_{H_2} = \frac{X_{H_2,E} - 2X_{CO,E} U_{CO}^{(I)} - 3X_{CO,E} U_{CO}^{(II)}}{1 - 2X_{CO,E} U_{CO}^{(I)} - 2X_{CO,E} U_{CO}^{(II)}}$$

$U_{CO}^{(I)}$ và $U_{CO}^{(II)}$ được tính dựa vào lượng mol của CO và H_2 ở đầu vào và đầu ra của thiết bị, tức là cần biết được X_{CO} , $X_{CO,E}$, X_{H_2} và $X_{H_2,E}$. Như vậy sẽ có hai phương trình chứa hai ẩn số. Tương tự như vậy có thể tính được U ở bất kỳ phản ứng song song nào khác.

Chương 3

NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC

3.1. KHÁI NIỆM

Vật lý đề cập đến năng lượng và biến đổi năng lượng: hoá học nghiên cứu sự xuất hiện của vật chất và sự biến đổi vật chất. Hoá lý là mắt xích nối hai ngành khoa học, tức là chỉ ra sự biến đổi năng lượng khi có sự chuyển hoá vật chất do các quá trình hoá học xảy ra. Người ta phân biệt ba lĩnh vực:

- 1) Hoá lý chung (nghiên cứu về nhiệt năng và công năng của phản ứng hoá học).
- 2) Điện hoá (tác dụng của điện tích).
- 3) Quang hoá (tác dụng của ánh sáng).

Sự biến đổi vật chất có thể được thể hiện qua năng lượng, tĩnh học và động học phản ứng. Nhiệt động hoá học nghiên cứu sự biến đổi hoá học với sự xuất hiện của nhiệt năng và công năng ở dạng năng lượng. Nhiệt động xuất phát từ các định luật cơ bản gắn với những tính chất của vật chất. Để biểu thị điều đó có một loạt các đại lượng đặc trưng, các phương trình hàm trạng thái, nó phụ thuộc vào các biến trạng thái, áp suất, thể tích, nhiệt độ v.v... Nếu biết trước một vài tính chất của vật chất qua thực nghiệm, thì có thể xác định được những tính chất khác dựa trên cơ sở của nhiệt động. Nhiệt động có khả năng thiết lập những phương trình cân bằng năng lượng cho các quá trình vật lý và hoá học, chỉ ra hướng của phản ứng, cân bằng hoá học, cũng như tính ổn định của vật chất và trạng thái vật chất.

Xuất phát từ những đặc điểm đã nêu mà nhiệt động có vai trò quan trọng trong hoá học, là nền tảng của kỹ thuật phản ứng.

3.2. NHỮNG ĐẠI LƯỢNG NĂNG LƯỢNG VÀ QUAN HỆ CỦA CHÚNG

3.2.1. Đại lượng trạng thái, phương trình trạng thái, các quá trình thuận và bất thuận nghịch

Trạng thái của một chất hoặc một hệ phụ thuộc vào biến trạng thái

(còn được gọi là các đại lượng trạng thái). thể tích V , khối lượng m và số mol n của một hệ được biểu thị như là biến extensiv, mà giá trị của chúng phụ thuộc vào lượng vật chất trong hệ. Các đại lượng như nhiệt độ T , áp suất P và phần mol X là biến intensiv. Nó được xác định cho mỗi vị trí của hệ, có thể là hằng hoặc thay đổi từ vị trí này đến vị trí khác.

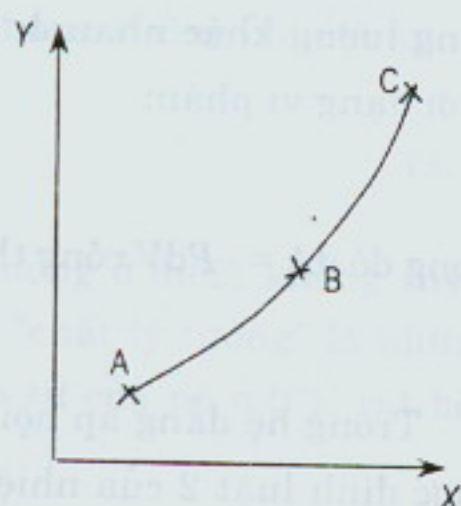
Những đại lượng được nêu đủ để mô tả một hệ lý tưởng. Bên ngoài của quan hệ lý tưởng, như ở áp suất cao (trong hỗn hợp khí) hoặc ở nồng độ trung bình (trong dung dịch) với các thành phần (bên cạnh P , T , V) không còn đủ để mô tả trạng thái, mà còn phụ thuộc vào lực tác dụng tương hỗ của các thành phần. Vì vậy cần sử dụng hệ số hoạt hoá a (chỉ được xác định qua thực nghiệm từ số liệu làm việc và cân bằng, đo áp suất hơi, v.v...).

Sự phụ thuộc của các biến trạng thái lẫn nhau được biểu thị qua phương trình trạng thái. Đối với khí lý tưởng có phương trình:

$$PV = nRT \quad (3.1)$$

Những đại lượng trạng thái ở áp suất cao hoặc gần với vùng hơi ẩm phương trình (3.1) không còn chính xác, vì khí không ở trạng thái lý tưởng, mà có quan hệ thực. Trong thực tế đối với khí thực người ta vẫn có thể sử dụng phương trình (3.1), nhưng phải đưa thêm hệ số hiệu chỉnh.

Quá trình thuận nghịch, khi diễn biến quá trình thuận và nghịch là như nhau, trên cùng một con đường nhưng ngược dấu. Như trạng thái ABC hình 3.1, là thuận nghịch, nếu có quá trình ngược lại CBA. Ở đây các biến trạng thái có giá trị như nhau, nhưng hướng ngược lại. Giá trị của nhiệt năng và công năng (trao đổi với môi trường) cũng có dấu ngược nhau giữa quá trình thuận nghịch. Ví dụ, diễn biến quá trình ABC



Hình 3.1. Sự biến đổi trạng thái:
Y, X - biến trạng thái

nhận một lượng nhiệt Q , thì diễn biến quá trình CBA sẽ cấp một lượng nhiệt cũng bằng Q . Một quá trình xảy ra mà không có khả năng đạt trở lại trạng thái ban đầu theo cùng đường đi thì được gọi là quá trình bất thuận nghịch. Trong thực tế chỉ có quá trình bất thuận nghịch, nên quá trình thuận nghịch được coi là trường hợp lý tưởng của quá trình thực.

3.2.2. Các định luật của nhiệt động hoá học

Các định luật nhiệt động được đưa ra trên cơ sở kinh nghiệm có được từ những kết quả thực nghiệm, rồi từ thực tế đúc kết lại và khái quát hoá.

Hai vật thể có cùng nhiệt độ khi tiếp xúc nhau sẽ không xảy ra quá trình trao đổi nhiệt, vì các vật thể ấy đang ở trạng thái cân bằng nhiệt động hoặc nói cách khác, hai vật thể có cùng nhiệt độ, nếu giữa chúng có cân bằng nhiệt động. Nguyên lý này do Havemann đưa ra và được coi là định luật "0" của nhiệt động.

Julius Robert Meyer và Joule đưa ra qui luật tương quan giữa nhiệt và công, chỉ ra giới hạn của hiệu ứng tương quan không chỉ đối với nhiệt và công, mà cho mọi dạng năng lượng. Điều này được nêu thành nguyên lý và được gọi là định luật 1 của nhiệt động do Helmholtz đề ra năm 1847: "Tổng của tất cả năng lượng trong hệ kín không đổi". Điều này không phụ thuộc vào dạng năng lượng và sự biến đổi như thế nào trong hệ. Năng lượng không được sản sinh hoặc mất đi mà chỉ chuyển đổi sang dạng khác:

$$E_1 + E_2 + \dots + E_n = \text{const} = U \quad (3.2)$$

$E_1, E_2, \dots, E_n$ - biểu thị giá trị của mỗi loại năng lượng. Các dạng năng lượng khác nhau được tập hợp thành nội năng U của hệ. Biểu diễn dưới dạng vi phân:

$$dU = dQ + dA \quad (3.3)$$

trong đó $dA = -PdV$ công thể tích trong hệ, nên phương trình (3.3) có dạng:

$$dU = dQ - PdV \quad (3.4)$$

Trong hệ đẳng áp nội năng U được thay bằng hàm nhiệt H . Để nhận được định luật 2 của nhiệt động, người ta cũng làm tương tự, là tìm một hàm chỉ phụ thuộc vào trạng thái mà không phụ thuộc vào quãng đường biến đổi năng lượng.

Nếu một quá trình thuận nghịch, đẳng nhiệt xảy ra người ta sẽ nhận được giá trị công cực đại. Công này sẽ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của quá trình. Điều này giới hạn yếu tố đường đi mà chỉ dựa vào quá trình đẳng nhiệt. Vì vậy người ta đã đưa ra khái niệm của entropi

(S), là đại lượng được biểu thị dạng vi phân toàn phần theo dQ_r và $dA_{\max}$, mà nhiệt độ được coi là thừa số tích phân. Từ đó, Định luật 2 của nhiệt động thể hiện trong hệ kín cho quá trình thuận nghịch:

$$dS = \frac{dQ_r}{T} \quad (3.5)$$

và cho quá trình bất thuận nghịch: $dS > \frac{dQ_r}{T}$ (3.6)

Định luật 2 của nhiệt động được thể hiện cụ thể:

1) Entropi tăng ở mọi quá trình tự nhiên (hệ bất thuận nghịch), cho đến giá trị cực đại.

2) Quá trình truyền nhiệt từ vật thể lạnh đến vật thể nóng không xảy ra, nếu không có công bên ngoài tác động.

3) Nhiệt năng chỉ chuyển đổi thành công năng.

4) Không có máy vĩnh cửu.

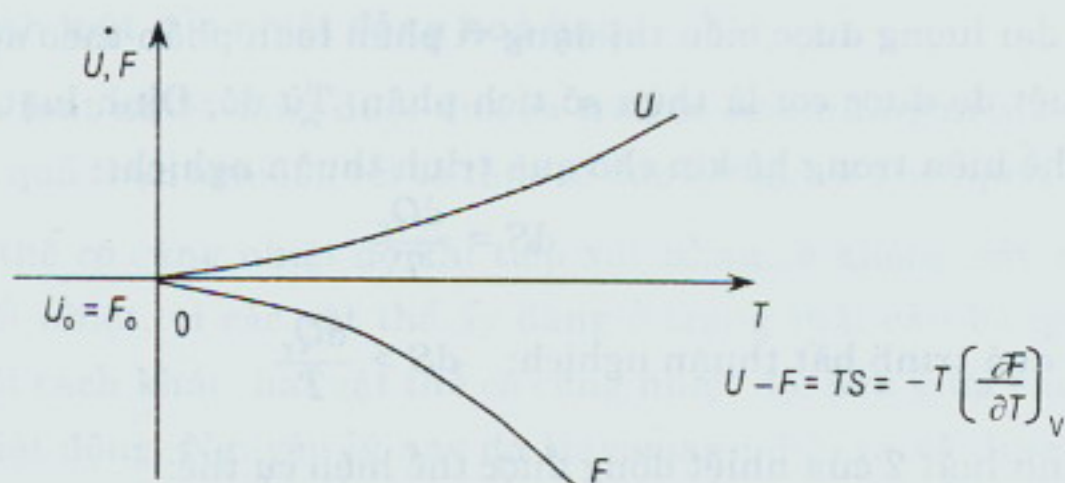
Định luật 1 và Định luật 2 của nhiệt động được rút ra từ kinh nghiệm. Phương trình (3.5) mới phản ánh sự biến đổi năng lượng mà chưa đưa ra được giá trị của entropi. Để có thể biết giá trị xác định của entropi, thì cần giới hạn tại điểm không tuyệt đối. Điều này được thể hiện qua định luật về nhiệt của Nernst và được gọi là Định luật 3 của nhiệt động: “Entropi của một chất ngưng tụ sẽ bằng không ở điểm không tuyệt đối”.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (3.7)$$

Điều đó có nghĩa entropi của các chất lý tưởng ở điểm không tuyệt đối ($T = 0^\circ\text{K}$) có giá trị không ($S_0 = 0$). Hiểu về “chất lý tưởng” là những nguyên chất dạng tinh thể mà trạng thái phân tử của nó ở 0°K rất bền vững, tức là vật thể có kết cấu vững chắc nhất.

Định luật 3 của nhiệt động được mở rộng:

- a) Không thể đạt đến điểm không tuyệt đối ($T = 0^\circ\text{K}$);
- b) Cận điểm không tuyệt đối mọi quá trình diễn biến không có sự thay đổi entropi;
- c) Cận điểm không tuyệt đối hàm nhiệt H và hàm nhiệt tự do G , cũng như nội năng U và năng lượng tự do F đối xứng nhau (hình 3.2).



Hình 3.2. Quan hệ nhiệt của U và F ở cận điểm không tuyệt đối

3.2.3. Các đại lượng năng lượng, sự phụ thuộc lẫn nhau, sự thay đổi theo thể tích, áp suất và nhiệt độ

Các đại lượng năng lượng bao gồm hàm trạng thái nhiệt động entanpi H , entanpi tự do G , nội năng U , năng lượng tự do F , entropi S và nhiệt dung mol C_V và C_p . Những đại lượng này được biểu thị theo lượng phân tử. Trong quan hệ phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ còn có đại lượng nhiệt và công năng.

3.2.3.1. Những đại lượng năng lượng của vật thể

3.2.3.1.1. Nhiệt dung mol C_V và C_p

Lượng nhiệt dẫn vào một hệ làm tăng một độ được gọi là nhiệt dung riêng. Người ta nhận được nhiệt dung riêng trung bình trong một khoảng nhiệt độ:

$$C_{tb} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (3.8)$$

Vì rất ít trường hợp có nhiệt dung riêng không đổi, mà phụ thuộc vào nhiệt độ. Giá trị thực của nhiệt dung riêng nhận được chỉ ở khoảng nhiệt độ rất nhỏ, và được biểu thị:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.9)$$

Giá trị của nhiệt dung riêng cũng còn phụ thuộc vào những điều kiện làm nóng ở thể tích không đổi hoặc áp suất không đổi, tức là:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad \text{và} \quad C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (3.10)$$

Nhiệt dung tính theo một gam được gọi là nhiệt dung riêng C_p, C_v . Vậy, nhiệt dung riêng là lượng nhiệt cần thiết để làm nóng một gam vật chất lên một độ. Nếu biểu thị theo mol ta được nhiệt dung mol:

$$C_v = \frac{C_v}{n} \quad \text{và} \quad C_p = \frac{C_p}{n} \quad (3.11)$$

với n là số mol của một gam vật chất.

Theo phương trình $dQ = dU + PdV$ có:

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \text{ khi } dV = 0 \quad (3.12)$$

Tương tự: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \text{ khi } dp = 0.$

Sự phụ thuộc của nhiệt dung riêng vào nhiệt độ của khí thực và chất lỏng được biểu thị:

$$C_p = C_{p0} + aT + bT^2 + cT^3 + \dots \quad (3.13)$$

Tuỳ theo mức độ chính xác mà ngắt bỏ các thừa số phía sau của phương trình (3.13).

3.2.3.1.2. Nội năng U và entanpi H (hàm nhiệt)

Tổng của tất cả các dạng năng lượng trong hệ được coi là nội năng của hệ. Vì không biết được nội năng tại điểm không tuyệt đối ($T = 0^\circ K$), nên có thể biểu diễn ở dạng vi phân.

Dựa vào diễn biến năng lượng (Định luật 1 của nhiệt động) thấy rằng, nội năng chỉ phụ thuộc vào trạng thái (đại lượng trạng thái) mà không phụ thuộc vào đường đi để đạt được trạng thái đó, tức là chỉ phụ thuộc vào T, p, V . Khi mô tả hàm trạng thái chỉ cần hai biến, còn biến thứ ba được xác định qua phương trình trạng thái nhiệt động. Thông thường người ta biểu diễn U qua T và V , tức là:

$$U = \varphi_1(T, V) \quad (3.14)$$

Đạo hàm U trong điều kiện thể tích không đổi cho ra:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.15)$$

Tích phân:
$$U - U_0 = \int_{T_0}^T C_v dT$$

$$\text{Entanpi được biểu thị: } H = U + PV \quad (3.16)$$

$$\text{lấy đạo hàm: } dH = dU + PdV + VdP \quad (3.17)$$

$$\text{hoặc } dH = dQ + VdP$$

Hàm nhiệt (entanpi) thường được biểu thị cho hệ đẳng áp, tức là:

$$H = \varphi_2(P, T) \quad (3.18)$$

$$\text{nên: } H - H_0 = \int_{T_0}^T C_p dT \quad (3.19)$$

Quan hệ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ và $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ có giá trị "0" đối với khí lý tưởng và có giá trị rất bé đối với chất lỏng, nên có thể bỏ qua. Tuy nhiên với khí thực thì các quan hệ trên tồn tại.

Nội năng ở khí lý tưởng không phụ thuộc vào thể tích, phù hợp với định nghĩa về khí lý tưởng là giữa các phân tử không có lực tác dụng lẫn nhau. Vì vậy khi tăng khoảng cách giữa các phân tử, nghĩa là tăng thể tích mà không cần công, tức là không có sự trao đổi năng lượng với môi trường. Điều này hoàn toàn tương tự với trường hợp phụ thuộc áp suất của entanpi (hàm nhiệt), là sự giãn nở của khí thực làm thay đổi nhiệt độ theo hiệu ứng của Joule - Thompson:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0 \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \neq 0 \quad (3.20)$$

Vì có sự tác dụng tương hỗ giữa các phân tử mà cần thiết có năng lượng để làm thay đổi khoảng cách của chúng. Tùy theo lực kéo hay đẩy phụ thuộc vào điều kiện trạng thái mà $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ và $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ có giá trị âm hoặc dương.

Sự giãn nở của khí với $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ dương sẽ được làm lạnh và lấy nhiệt của môi trường để giữ nhiệt độ không đổi. Điều đó có nghĩa là sẽ làm lạnh môi trường.

3.2.3.1.3. Entropi S

Entropi S là hàm trạng thái có khả năng chỉ hướng của quá trình, vì nó tăng đối với các quá trình tự xảy ra. Entropi là một hàm phụ thuộc

đồng thời vào thể tích và nhiệt độ, áp suất và nhiệt độ, tùy theo điều kiện vận dụng:

$$S = \varphi(V, T) \quad \text{và} \quad S = \varphi(P, T) \quad (3.21)$$

Quá trình diễn biến trong hệ kín xảy ra cho đến khi đạt được giá trị cực đại của entropi, tương ứng với trạng thái cân bằng, tức $dS = 0$, có nghĩa là không có sự thay đổi của entropi nữa.

Theo Định luật 2 của nhiệt động thì entropi bằng thương giữa lượng nhiệt được dẫn vào hệ và nhiệt độ tạo ra do quá trình cấp nhiệt này. Đối với hệ bất thuận nghịch thì:

$$dS - \frac{dQ_{ir}}{T} > 0 \quad (3.22)$$

Như đã biết lượng nhiệt Q không phải hàm trạng thái, vì một lượng nhiệt xác định không thể mô tả trạng thái nhiệt động của hệ. Lượng nhiệt chỉ có thể tạo ra sự thay đổi trạng thái nhiệt động. Mô tả toán học cho năng lượng bằng vi phân riêng phần. Ngược lại entropi là một hàm trạng thái, vì cho mỗi một trạng thái nhiệt động chỉ có một giá trị của entropi và chỉ ra hướng của trạng thái này. Vì vậy để phù hợp cho biểu thị toán học người ta dùng thừa số $\frac{1}{T}$ để chuyển vi phân riêng phần ∂Q thành vi phân toàn phần $\frac{1}{T} dQ$, tức là $dS = \frac{1}{T} dQ$. Vì entropi đặc trưng cho sự sắp xếp của vật thể (hệ), nên hệ càng có nề nếp (sắp xếp tốt), thì entropi càng giảm.

Phương trình tích phân của entropi:

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (3.23)$$

Đối với chất khí ta chỉ có thể xác định hiệu số $S - S_0$, còn đối với chất rắn vì $S_0 = 0$, nên ta có thể xác định được giá trị S . Để có thể tính được giá trị S đối với chất khí, người ta phải xuất phát từ chất rắn, sang lỏng và đến khí:

$$S_{P,T(khí)} = \int_0^{T_e} \frac{C_p(r)}{T} dT + \frac{\Delta H_e}{T_e} + \int_{T_e}^{T_s} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_s}{T_s} + \int_{T_s}^T \frac{C_p(k)}{T} dT \quad (3.24)$$

Tương tự hàm nhiệt tự do là một phần của hàm nhiệt có thể chuyển đổi thành mỗi loại dạng năng lượng, mà cũng có thể chuyển đổi thành công trong hệ thuận nghịch:

$$G = H - TS \quad (3.28)$$

Quan hệ giữa hàm nhiệt tự do và năng lượng tự do:

$$G = F + PV \quad (3.29)$$

G và F cũng là một hàm trạng thái phụ thuộc vào P, V, T :

$$F = \varphi(V, T) \quad \text{và} \quad G = \varphi(P, T) \quad (3.30)$$

Qua giá trị của G và F có thể xác định hướng và cường độ của một phản ứng hoá học.

Phương trình vi phân của các đại lượng có dạng:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad \text{và} \quad dG = dH - TdS - SdT \quad (3.31)$$

với

$$TdS = dU + PdV \quad \text{và} \quad TdS = dH - VdP \quad (3.32)$$

Thay vào phương trình (3.31) có:

$$dF = -PdV - SdT \quad \text{và} \quad dG = VdP - SdT \quad (3.33)$$

trong đó:

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \end{aligned} \quad (3.34)$$

So sánh phương trình (3.33) với phương trình (3.34) rút ra:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad (3.35)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (3.36)$$

Từ đó phương trình (3.28) và (3.27) có thể viết khác:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{và} \quad G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (3.37)$$

Từ Định luật 3 của nhiệt động (Định luật về nhiệt của Nernst) thì đạo hàm theo nhiệt độ của F và G cận với điểm không tuyệt đối của các chất rắn cũng bằng không:

Tương tự hàm nhiệt tự do là một phần của hàm nhiệt có thể chuyển đổi thành mỗi loại dạng năng lượng, mà cũng có thể chuyển đổi thành công trong hệ thuận nghịch:

$$G = H - TS \quad (3.28)$$

Quan hệ giữa hàm nhiệt tự do và năng lượng tự do:

$$G = F + PV \quad (3.29)$$

G và F cũng là một hàm trạng thái phụ thuộc vào P, V, T :

$$F = \varphi(V, T) \quad \text{và} \quad G = \varphi(P, T) \quad (3.30)$$

Qua giá trị của G và F có thể xác định hướng và cường độ của một phản ứng hoá học.

Phương trình vi phân của các đại lượng có dạng:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad \text{và} \quad dG = dH - TdS - SdT \quad (3.31)$$

với

$$TdS = dU + PdV \quad \text{và} \quad TdS = dH - VdP \quad (3.32)$$

Thay vào phương trình (3.31) có:

$$dF = -PdV - SdT \quad \text{và} \quad dG = VdP - SdT \quad (3.33)$$

trong đó:

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \end{aligned} \quad (3.34)$$

So sánh phương trình (3.33) với phương trình (3.34) rút ra:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad (3.35)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (3.36)$$

Từ đó phương trình (3.28) và (3.27) có thể viết khác:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{và} \quad G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (3.37)$$

Từ Định luật 3 của nhiệt động (Định luật về nhiệt của Nernst) thì đạo hàm theo nhiệt độ của F và G cận với điểm không tuyệt đối của các chất rắn cũng bằng không:

Bảng 3.1. Thiết lập đại lượng nhiệt độ và quan hệ

Định luật 1

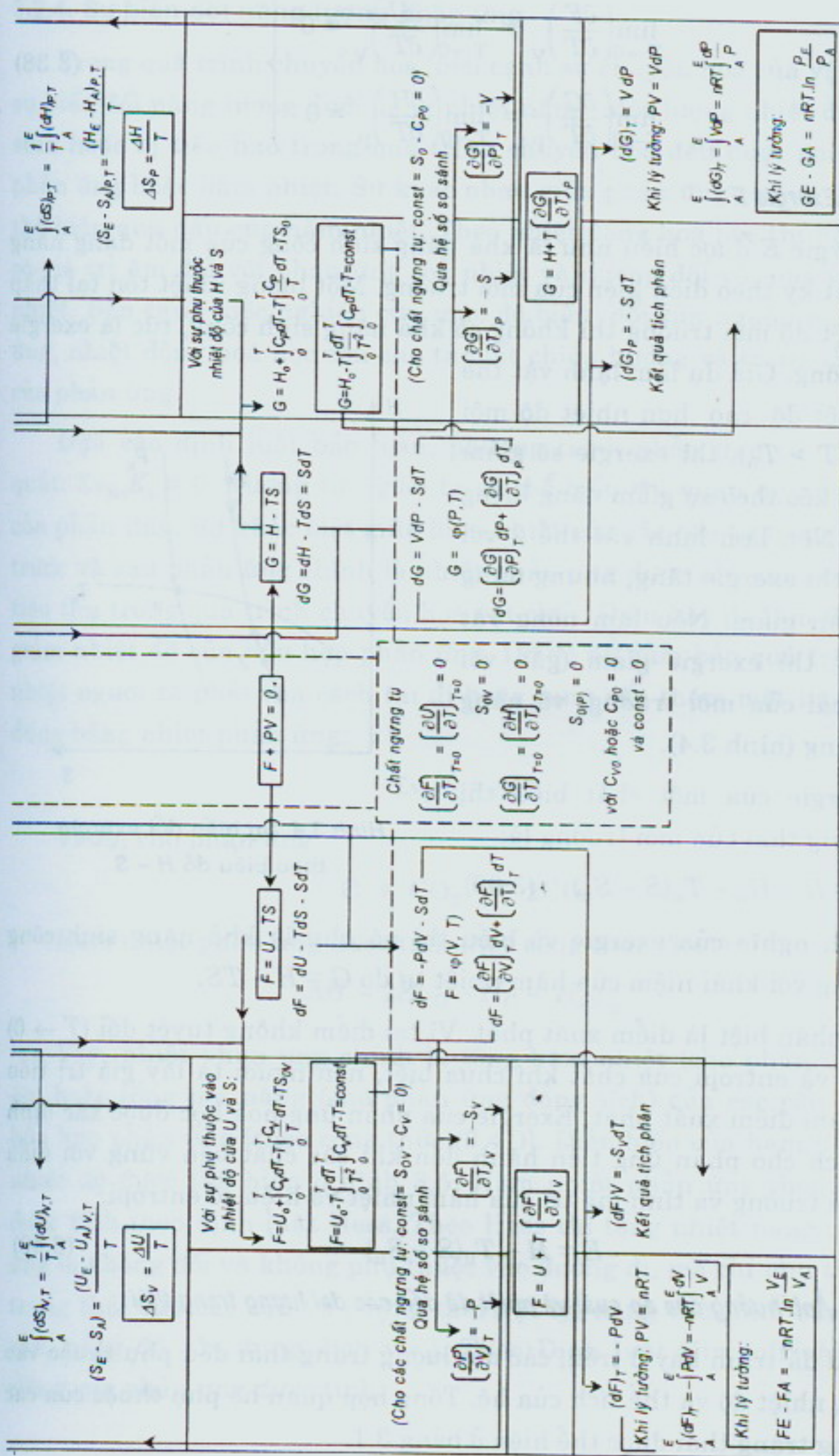
Tổng quát:
 $dU = dQ + dA$
 Trường hợp riêng:
 $dU = dQ_{REV} + dA_{REV}$
 $dA_{REV} = -PdV$
 Quá trình thuận nghịch:
 $dU = dQ_{REV} - PdV$

Tổng quát:

Trường hợp riêng:

Quá trình thuận nghịch:

$T = \text{const}; (dT = 0)$	$V = \text{const}; (dV = 0)$	$\varphi(V, T)$	$\varphi(P, T)$	$P = \text{const}; (dP = 0)$	$T = \text{const}; (dT = 0)$
$\left[\frac{\partial C_V}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right]_V$ $(dU)_T = \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T dV$ $= - \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV$ Khí lý tưởng: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 = (dU)_T$ $(dS)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$ $= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$ Khí lý tưởng: $(dS)_T = \frac{PdV}{T}$ với $PV = nRT$ $= nR \frac{dV}{V}$ $\int_A^E (dS)_T = nR \ln \frac{V_E}{V_A}$ Khí lý tưởng: $S_E - S_A = nR \ln \frac{V_E}{V_A}$	$(dQ)_V = (dU)_V$ $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$ $(dU)_V = C_V dT$ $\int_{U_0}^U (dU)_V = U - U_0 = \int_0^T C_V dT$ $(dS)_V = \frac{(dU)_V}{T}$ $= \frac{C_V dT}{T}$ $\int_0^T (dS)_V = (S - S_0)_V = \int_0^T \frac{C_V dT}{T}$ $= (S - S_0)_V$	$dQ = dU + PdV$ $U = \varphi(V, T)$ $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$ $dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$ $TdS = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$ $dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$ $S = \varphi(V, T)$ $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$	$dQ = dH - VdP$ $H = \varphi(P, T)$ $-dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$ $dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$ $TdS = dH - VdP$ $dS = \frac{dH - VdP}{T}$ $TdS = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP - VdP$ $dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP$ $S = \varphi(P, T)$ $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$	$(dQ)_P = (dH)_P = dU + PdV$ $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$ $(dH)_P = C_P dT$ $\int_{H_0}^H (dH)_P = H - H_0 = \int_0^T C_P dT$ $(dS)_P = \frac{(dH)_P}{T}$ $= \frac{C_P dT}{T}$ $\int_0^T (dS)_P = (S - S_0)_P = \int_0^T \frac{C_P dT}{T}$	$\left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_T = -T \left[\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right]_P$ $(dH)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$ $= \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$ Khí lý tưởng: $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0 = (dH)_T$ $(dS)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] dP$ $= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$ Khí lý tưởng: $(dS)_T = - \frac{VdP}{T}$ với $PV = RT$ $= -nR \frac{dP}{P}$ $\int_A^E (dS)_T = -nR \ln \frac{P_E}{P_A}$ Khí lý tưởng: $S_E - S_A = -nR \ln \frac{P_E}{P_A}$



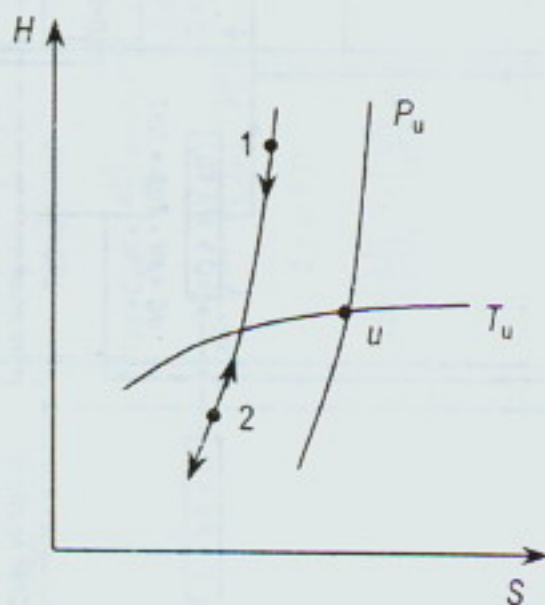
1) $\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) = \frac{\partial C_P}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)$; 2) $\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)$; 3) Khi lý tưởng $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

$$\left. \begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V &= \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.38)$$

và

3.2.3.1.6. Exergie E

Exergie E được hiểu như là khả năng sinh công của một dạng năng lượng bất kỳ theo điều kiện của môi trường. Một lượng nhiệt tồn tại thấp hơn nhiệt độ môi trường thì không có khả năng sinh công, tức là exergie bằng không. Giả dụ làm lạnh vật thể 1 có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ môi trường ($T > T_u$), thì exergie sẽ giảm và do đó kéo theo sự giảm năng lượng của nó. Nếu làm lạnh vật thể 2 với $T < T_u$, thì exergie tăng, nhưng năng lượng vẫn giảm. Nếu làm nóng vật thể này, thì exergie giảm (gần với trạng thái của môi trường) và năng lượng tăng (hình 3.4).



Hình 3.4. Sự biến đổi exergie theo biểu đồ $H - S$

Exergie của một chất biểu thị theo trạng thái của môi trường là:

$$E = H - H_u - T_u(S - S_u) \quad (3.39)$$

Định nghĩa của exergie và biểu thị nó như là khả năng sinh công gần giống với khái niệm của hàm nhiệt tự do $G = H - TS$.

Sự phân biệt là điểm xuất phát. Vì tại điểm không tuyệt đối ($T \rightarrow 0$) entanpi và entropi của chất khí chưa biết, nên người ta lấy giá trị tiêu chuẩn làm điểm xuất phát. Exergie của phản ứng hoá học được xác định bằng cách cho phản ứng tiến hành đến khi các chất bền vững với điều kiện môi trường và tính giá trị của hàm nhiệt và hiệu số entropi:

$$E = H - T_u(S - S_u) \quad (3.40)$$

3.2.3.1.7. Ảnh hưởng của áp suất và nhiệt độ đến các đại lượng trạng thái

Như đã trình bày ở trên, các đại lượng trạng thái đều phụ thuộc vào áp suất, nhiệt độ và thể tích của hệ. Tổng hợp quan hệ phụ thuộc của các đại lượng trạng thái được thể hiện ở bảng 3.1.

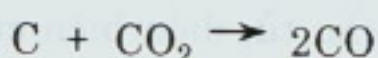
3.2.4. Sự biến đổi năng lượng phản ứng

Trong quá trình chuyển hoá, bên cạnh sự chuyển hoá của vật chất có sự biến đổi năng lượng dưới dạng nhiệt năng. Một lượng nhiệt được phát sinh hoặc bị tiêu hao trong quá trình chuyển hoá đều được gọi là nhiệt phản ứng hoặc hàm nhiệt. Sự khác nhau giữa phản ứng toả và thu nhiệt thể hiện qua dấu của hàm nhiệt. Theo nhiệt động hoá học thì hàm nhiệt có giá trị âm đối với phản ứng toả nhiệt và dương đối với phản ứng thu nhiệt. Bên cạnh việc nghiên cứu mức độ biến đổi của nguồn nhiệt phản ứng, nhiệt động hoá học còn cho ta biết chiều hướng và trạng thái dừng của phản ứng.

Dựa vào định luật bảo toàn, phương trình phản ứng có dạng tổng quát: $\sum \nu_{K_i} K_i = 0$. Tương tự người ta có thể biểu thị quan hệ nhiệt lượng của phản ứng. Sự khác biệt giữa hàm nhiệt của các cấu tử trong hỗn hợp trước và sau phản ứng chính là nhiệt phản ứng được sản sinh ra hoặc bị tiêu thụ trong quá trình chuyển hoá vật chất. Điều này đã làm tăng hoặc giảm nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng. Do đó để đảm bảo quá trình đẳng nhiệt người ta phải tìm cách tải đi hoặc cung cấp thêm một lượng nhiệt đúng bằng nhiệt phản ứng:

$$\sum \nu_i H_i = \Delta H \quad (3.41)$$

Ví dụ, cho phản ứng:



Hàm nhiệt phản ứng được tính theo công thức (3.41):

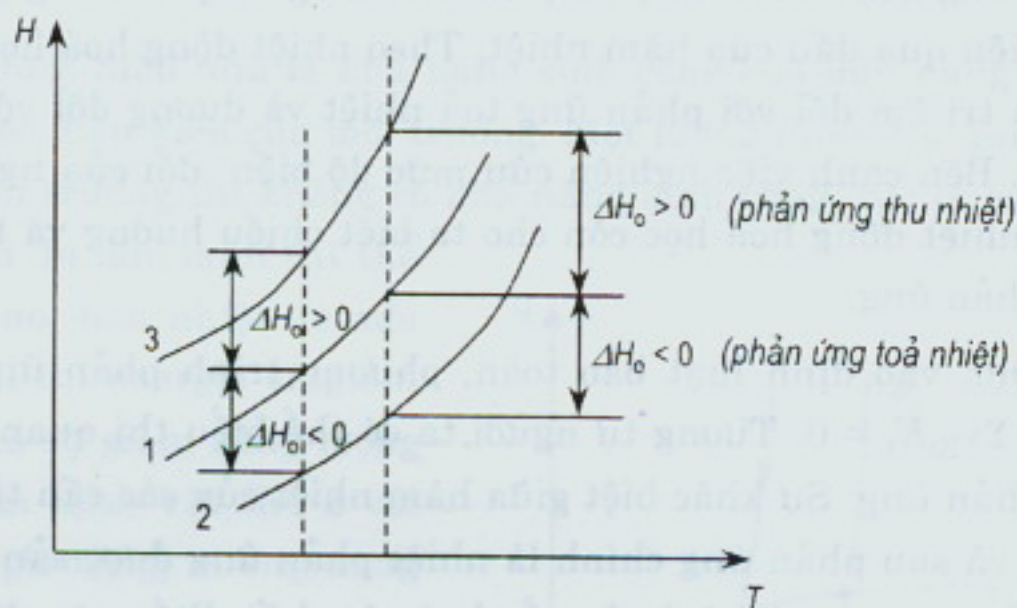
$$\Delta H = 2H_{CO} - H_C - H_{CO_2}$$

Vậy, nhiệt phản ứng chính là tổng hàm nhiệt (cho phản ứng đẳng áp) hoặc tổng nội năng (cho phản ứng đẳng tích) của các cấu tử trong hỗn hợp phản ứng [theo công thức (3.41)]. Diễn biến của hàm nhiệt theo nhiệt độ được thể hiện ở hình 3.5. Hàm nhiệt phản ứng theo nhiệt độ được tính theo định luật Hess. Theo Hess thì tổng nhiệt năng của phản ứng là không đổi và không phụ thuộc vào đường đi, mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái của các cấu tử (trạng thái vật lý, dạng thù hình của vật thể rắn, nồng độ của dung dịch v.v.). Theo Định luật Kirchhoff nhiệt dung riêng của phản ứng được tính:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P \quad \text{và} \quad \frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_V \quad (3.42)$$

Năng lượng phản ứng được xác định theo tích phân:

$$\Delta H = \Delta H_o + \int_0^T \Delta C_P dT \quad \text{và} \quad \Delta U = \Delta U_o + \int_0^T \Delta C_V dT \quad (3.43)$$



Hình 3.5. Biến thiên hàm nhiệt phản ứng theo nhiệt độ

Dựa vào sự biến đổi entropi, nhiệt phản ứng của hỗn hợp khí lý tưởng được biểu thị qua công thức:

$$S_2 - S_1 = -\Delta v R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.44)$$

Đối với hỗn hợp nhiều cấu tử, diễn biến của entropi còn phụ thuộc vào phần mol X_j và áp suất riêng phần P_j . Từ quan hệ $X_j = \frac{P_j}{P}$ có:

$$\Delta(^*S - ^NS) = -\Delta v R \ln X_j \quad (3.45)$$

Qua phương trình (3.45) cho thấy, entropi thay đổi từ trạng thái tiêu chuẩn (NS) sang trạng thái cân bằng (*S) trong điều kiện thực ứng áp suất riêng phần P_j có thể biểu diễn:

$$\Delta(^*S - ^NS) = -\Delta v R \ln P_j \quad (3.46)$$

Theo điều kiện lý tưởng $P_j = X_j P$ thì phương trình (3.46) có dạng:

$$\Delta(^*S - ^NS) = -\Delta v R (\ln X_j + \ln P) \quad (3.47)$$

Trong trường hợp có sự thay đổi đồng thời của nhiệt độ, áp suất và thành phần hỗn hợp phản ứng thì sự biến đổi của entropi được tính theo công thức tổng quát:

$$\Delta S = \Delta^N S_o + \int_0^T \frac{\Delta C_P}{T} dT - \Delta v_i R \ln P - \Delta v_i R \ln X_i \quad (3.48)$$

Theo quan điểm nhiệt động, một quá trình tự nhiên (tự xảy ra) chỉ có thể với sự giảm của hàm nhiệt tự do ΔG hoặc của năng lượng tự do ΔF , tức chỉ khi $\Delta F < 0$ hoặc $\Delta G < 0$.

Quan hệ giữa hàm nhiệt với hàm nhiệt tự do và nội năng với năng lượng tự do là:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad \text{và} \quad \Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (3.49)$$

3.2.5. Sự biến đổi năng lượng trong hỗn hợp pha

Để mô tả trạng thái của hỗn hợp pha, ngoài các đại lượng P, V, T còn có thành phần pha X_i của các cấu tử. Sự biến đổi của hàm nhiệt thể hiện qua phương trình trạng thái phụ thuộc vào ba biến có dạng: $H = f(P, T, X)$ biểu thị ở dạng vi phân toàn phần:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right) dX \quad (3.50)$$

Có quan hệ tương tự nếu người ta dùng hàm $G = f(P, T, X)$ hoặc $S = f(P, T, X)$. Trong hệ có P, T là hằng thì:

$$(G_2 - G_1)_{P,T} = RT \ln \frac{P_j}{P} \quad (3.51)$$

hoặc cho hệ ở điều kiện lý tưởng:

$$(G_2 - G_1)_{P,T} = RT \ln X_j \quad (3.52)$$

Đối với khí thực X_j được thay bằng a_j , với $a = f(X)$, tức là:

$$(G_2 - G_1)_{T,P} = RT \ln a_j \quad (3.53)$$

Nếu $a_j = f_a X_j$, với f_a là hệ số fugat và $f_a = f(X)$ thì quan hệ đạo hàm của (3.53) theo X có dạng:

$$\frac{\partial G}{\partial X} = RT \frac{\partial \ln(f_a X)}{\partial X} = RT \frac{\partial \ln X}{\partial X} + RT \frac{\partial \ln f_a}{\partial X} \quad (3.54)$$

Phương trình (3.54) có dạng tổng quát hơn, vì đối với khí lý tưởng $f_a = 1$, tức $a \equiv X$. Trong thực tế a (hệ số hoạt độ) chỉ có thể xác định qua thực nghiệm.

Ngoài ra từ quan hệ $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$, phương trình (3.54) còn có thể biểu diễn dạng:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{X,P}}{\partial X}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial RT \ln a}{\partial T}\right)_{X,P}}{\partial X}\right)_{P,T} \quad (3.55)$$

với

$$\left(\frac{\partial RT \ln a}{\partial T}\right)_{X,P} = \frac{\partial T}{\partial T} R \ln a + RT \frac{\partial \ln a}{\partial T} = R \ln a + RT \frac{\partial \ln a}{\partial T}$$

Lấy vi phân theo X rồi thay vào phương trình (3.55) được:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{P,T} = \left(\frac{R \partial \ln a}{\partial X}\right)_{P,T} + \left(\frac{\partial\left(RT \frac{\partial \ln a}{\partial X}\right)_{X,T}}{\partial X}\right)_{P,T} \quad (3.56)$$

Tích phân phương trình (3.56) ở hai trạng thái ta được:

$$(S_2 - S_1) = -R \ln a - RT \frac{\partial \ln a}{\partial T} \quad (3.57)$$

Ở quan hệ lý tưởng $\frac{\partial \ln X}{\partial T} = 0$, nên:

$$(S_2 - S_1) = R \ln X \quad (3.58)$$

Bảng 3.1 tổng hợp các đại lượng nhiệt động hoá học và quan hệ giữa chúng.

3.3. SỰ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Mỗi một quá trình tự diễn biến đều dẫn đến trạng thái cuối. Đó là trạng thái cân bằng. Một sự thay đổi dù nhỏ nhất của các biến trạng thái đều tác dụng đến sự cân bằng, làm xê dịch cân bằng.

Nhiệt động hoá học chỉ rõ, trạng thái cân bằng của một hệ có được khi entropi có giá trị cực đại, còn entanpi tự do (hàm nhiệt tự do) thì có giá trị cực tiểu. Vì vậy đạo hàm của chúng bằng không, tức $dS = dG = 0$. Ví dụ có phản ứng:



xảy ra theo hai hướng. Quyết định hướng của phản ứng do sự thay đổi của hàm nhiệt hoặc năng lượng tự do. Cuối cùng phản ứng dừng khi:

1) Giá trị của hàm nhiệt tự do của hỗn hợp trước và sau phản ứng bằng nhau, tức $\Delta G = \Delta F = 0$, và

2) Các chất tham gia phản ứng đã chuyển hoá hoàn toàn. Như vậy, trạng thái cuối của phản ứng đạt được khi phản ứng đạt cân bằng (trường hợp 1) hoặc phản ứng kết thúc (trường hợp 2) đối với các phản ứng đơn giản một chiều. Thông thường trường hợp 1 xảy ra trong hệ đồng thể và trường hợp 2 xảy ra trong hệ dị thể.

3.3.1. Sự cân bằng trong hệ đồng thể

Sự đồng nhất của các pha trong hỗn hợp phản ứng tạo thành hệ đồng thể. Trong thực tế thường gặp các hệ của:

- 1) hỗn hợp khí;
- 2) dung dịch (hỗn hợp chất rắn hoà tan trong dung môi);
- 3) hỗn hợp lỏng (hỗn hợp của nhiều chất lỏng đồng pha).

Một số khái niệm về cân bằng gồm:

- Định luật bảo toàn và hằng số cân bằng:

Hệ đồng thể là hỗn hợp của nhiều pha đồng nhất và chứa nhiều thành phần. Do đó sự cân bằng của hệ phụ thuộc vào các thành phần của hỗn hợp. Thành phần của hệ được biểu thị qua phần mol hoặc nồng độ của các cấu tử.

Diễn biến của hàm nhiệt thể hiện qua quan hệ phụ thuộc của phần mol ở điều kiện cân bằng:

$$d^*G = RTd\ln X_j \quad (3.59)$$

Trong trường hợp có sự phụ thuộc đồng thời trong hệ (áp suất, nhiệt độ, phần mol) phương trình (3.59) có dạng tổng quát:

$$d^*G = ^*V_j dP - ^*S_j dT + RTd\ln X_j \quad (3.60)$$

Cho phản ứng hoá học các đại lượng năng lượng được viết dưới dạng hiệu số, nên phương trình (3.60) sẽ là:

$$d\Delta^*G = \Delta^*V_j dP - \Delta^*S_j dT + RTd(\Delta v_j \ln X_j) \quad (3.61)$$

Nếu hệ cân bằng trong điều kiện đẳng áp (hoặc đẳng tích) ở nhiệt độ không đổi thì $d\Delta^*G = 0$. Ta có:

$$RTd(\Delta v_j \ln X_j) = 0, \text{ vì } dT = dP = 0$$

Có nghĩa là trong điều kiện cân bằng (phản ứng thuận nghịch) tích $(\Delta v_i \ln X_i) \equiv (\Sigma v_i \ln X_i) = \text{const}$. Triển khai được:

$$\Delta v_i \ln X_i = \ln \frac{X_E^{|\nu_E|} X_F^{|\nu_F|}}{X_A^{|\nu_A|} X_B^{|\nu_B|}} = \ln K_X = \text{const} \quad (3.62)$$

cho phản ứng $|\nu_A|A + |\nu_B|B \rightleftharpoons |\nu_E|E + |\nu_F|F$

trong đó: K_X - hằng số cân bằng, nó phụ thuộc vào các cấu tử trong hệ:

$$K_X = \frac{X_E^{|\nu_E|} X_F^{|\nu_F|}}{X_A^{|\nu_A|} X_B^{|\nu_B|}} \quad (3.63)$$

Hằng số cân bằng cũng có thể biểu thị theo áp suất riêng phần đối với hệ khí:

$$K_P = \frac{P_E^{|\nu_E|} P_F^{|\nu_F|}}{P_A^{|\nu_A|} P_B^{|\nu_B|}} \quad (3.64)$$

Hoặc theo nồng độ:

$$K_C = \frac{C_E^{|\nu_E|} C_F^{|\nu_F|}}{C_A^{|\nu_A|} C_B^{|\nu_B|}} \quad (3.65)$$

Đối với hỗn hợp khí lý tưởng có quan hệ mol:

$$X_j = \frac{P_j}{P}; \quad P = \sum_i P_i \quad \text{và} \quad P_j V = n_j RT; \quad P_j = C_j RT \quad (3.66)$$

Giữa các hằng số cân bằng có quan hệ:

$$K_X = \frac{\left(\frac{P_E}{P}\right)^{|\nu_E|} \left(\frac{P_F}{P}\right)^{|\nu_F|}}{\left(\frac{P_A}{P}\right)^{|\nu_A|} \left(\frac{P_B}{P}\right)^{|\nu_B|}} = \frac{P_E^{|\nu_E|} P_F^{|\nu_F|}}{P_A^{|\nu_A|} P_B^{|\nu_B|}} \cdot \left(\frac{1}{P}\right)^{\Delta v_i} = K_P \cdot P^{-\Delta v} \quad (3.67)$$

$$K_P = \frac{(C_E RT)^{|\nu_E|} (C_F RT)^{|\nu_F|}}{(C_A RT)^{|\nu_A|} (C_B RT)^{|\nu_B|}} = \frac{C_E^{|\nu_E|} C_F^{|\nu_F|}}{C_A^{|\nu_A|} C_B^{|\nu_B|}} \cdot (RT)^{\Delta v_i} = K_C (RT)^{\Delta v} \quad (3.68)$$

Từ các biểu thức (3.67) và (3.68) rút ra:

$$K_X = K_C \cdot \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta v} \quad (3.69)$$

Đối với khí thực thay X bằng a và có hằng số cân bằng:

$$K_a = \frac{a_E^{|\nu_E|} a_F^{|\nu_F|}}{a_B^{|\nu_B|} a_A^{|\nu_A|}} \quad (3.70)$$

Đặt $a = fX$, có quan hệ giữa K_X và K_a :

$$K_a = K_X \frac{f_E^{|\nu_E|} f_F^{|\nu_F|}}{f_B^{|\nu_B|} f_A^{|\nu_A|}} \quad (3.71)$$

Vậy trong trường hợp tổng quát người ta có thể biểu thị sự thay đổi của hàm nhiệt tự do cho hệ khí thực theo quan hệ:

$$d\Delta^*G_j = \Delta^*V_j dP - \Delta^*S_j dT + RT d\ln K_a \quad (3.72)$$

[Trong các phương trình trên ký hiệu Δ biểu diễn giá trị tổng và dấu (*) thể hiện trạng thái cân bằng].

3.3.1.1. Sự phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ của hằng số cân bằng

Từ phương trình (3.72) có thể chứng minh quan hệ phụ thuộc của hằng số cân bằng với áp suất và nhiệt độ trong điều kiện đẳng áp và đẳng nhiệt. Hệ cân bằng trong điều kiện đẳng nhiệt có:

$$\left(\frac{RT d\ln K_a}{dP} \right)_T = -\Delta^*V_j \quad \text{hoặc}$$

$$\left(\frac{d\ln K_a}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta^*V_j}{RT} \quad (3.73)$$

(vì $d\Delta^*G = 0$, và $dT = 0$).

Đối với khí lý tưởng thay K_a bằng K_X . Vì $K_X = K_P \cdot P^{-\Delta \nu}$, nên:

$$\left(\frac{d\ln K_P}{dP} \right)_T - \left(\frac{\Delta \nu_i d\ln P}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta^*V_j}{RT} \quad (3.74)$$

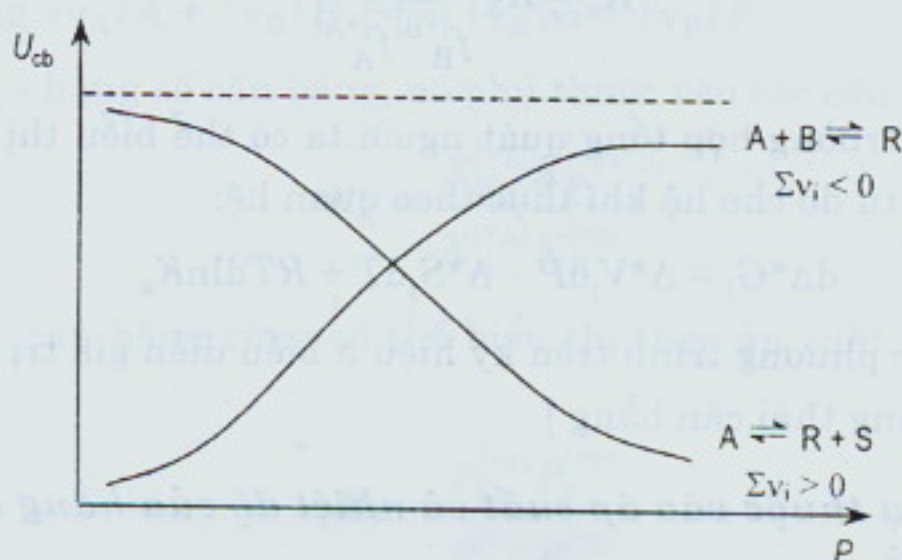
Thay $\frac{\Delta \nu_i d\ln P}{dP} = \Delta \nu_i \cdot \frac{1}{P}$ và $\Delta V = \Delta \nu_i V_i$ vào phương trình (3.74) ta được:

$$\left(\frac{d\ln K_P}{dP} \right)_T = -\Delta \nu_i \cdot \frac{V}{RT} + \Delta \nu_i \cdot \frac{1}{P} = 0 \quad (3.75)$$

vì $\frac{V}{RT} = \frac{1}{P}$.

Điều đó có nghĩa là đối với khí lý tưởng trong điều kiện cân bằng, hằng số cân bằng K_P không phụ thuộc vào áp suất, tức là vị trí cân bằng không phụ thuộc vào áp suất của hệ, nếu phản ứng có dạng: $\sum \nu_i = 0$.

Trong trường hợp này có quan hệ phụ thuộc giữa độ chuyển hoá và áp suất được biểu thị ở hình 3.6.



Hình 3.6. Quan hệ cân bằng ở phản ứng có số mol thay đổi

Trong điều kiện đẳng áp có quan hệ phụ thuộc giữa hằng số cân bằng và nhiệt độ:

$$\left(\frac{RT \ln K_a}{dT} \right)_P = \Delta^* S = \frac{\Delta^* H_j}{T}$$

hoặc
$$\left(\frac{d \ln K_a}{dT} \right)_P = \frac{\Delta^* H_j}{RT^2} \quad (3.76)$$

Đối với hệ lý tưởng:

$$\left(\frac{d \ln K_X}{dT} \right)_P = \frac{\Delta^* H_j}{RT^2} \quad (3.77)$$

Thay $K_X = K_P \cdot P^{-\Delta \nu_i}$ vào phương trình (3.77) ta có quan hệ phụ thuộc giữa K_P và T . Vì thừa số $P^{-\Delta \nu_i}$ không phụ thuộc nhiệt độ, tức là $\frac{d \ln P}{dT} = 0$, do đó ta có:

$$\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right)_P = \frac{\Delta^* H}{RT^2} \quad (3.78)$$

Tích phân phương trình (3.78) được:

$$\int_0^{K_P} d \ln K_P = \int_0^T \frac{\Delta^* H}{RT^2} dT$$

hoặc

$$(\ln K_P)_T = \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_P dT}{T^2} dT + \text{const} \quad (3.79)$$

$$(\ln K_P)_T = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\Delta C_P dT}{T^2} + \text{const} \quad (3.80)$$

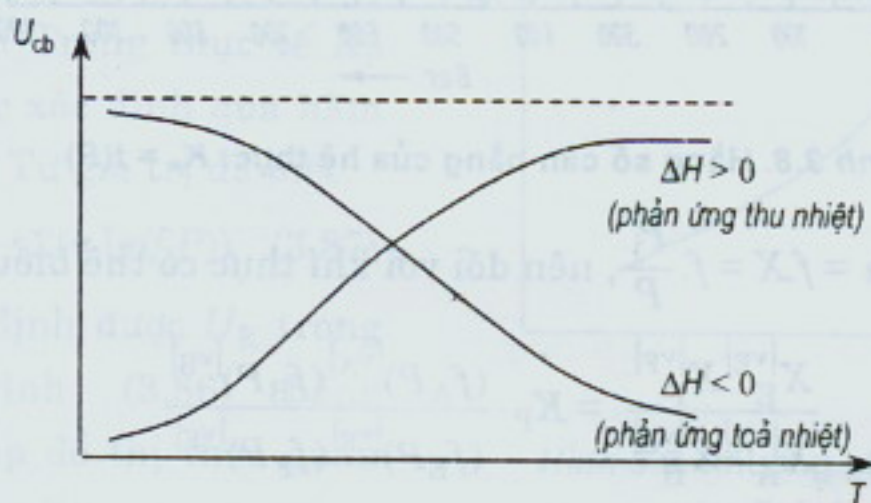
Trong đó ΔC_P được tách ra thành các thành phần riêng có và không có phụ thuộc vào nhiệt độ: $\Delta C_P = \Delta C_{P0} + \Delta(C_P - C_{P0})$, thay vào phương trình (3.80) được quan hệ:

$$\begin{aligned} \ln K_P = & -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta C_{P0}}{R} \ln T + \\ & + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\Delta(C_P - C_{P0})}{T^2} dT + \text{const} \end{aligned} \quad (3.81)$$

Giá trị của hằng số “const” trong các vi phân trên được tổng hợp từ những hằng số hoá học của các cấu tử tham gia phản ứng, tức $\text{const} = I_K$. Hằng số hoá học I_K được định nghĩa theo quan hệ:

$$I_K = \frac{N S_0 - C_{P0}}{R} \quad (3.82)$$

Hằng số cân bằng của một hệ thực có thể tra ở đồ thị hình 3.8. Quan hệ giữa độ chuyển hoá và nhiệt độ trong điều kiện cân bằng được biểu thị ở hình 3.7.



Hình 3.7. Quan hệ cân bằng ở phản ứng có sự thay đổi nhiệt lượng

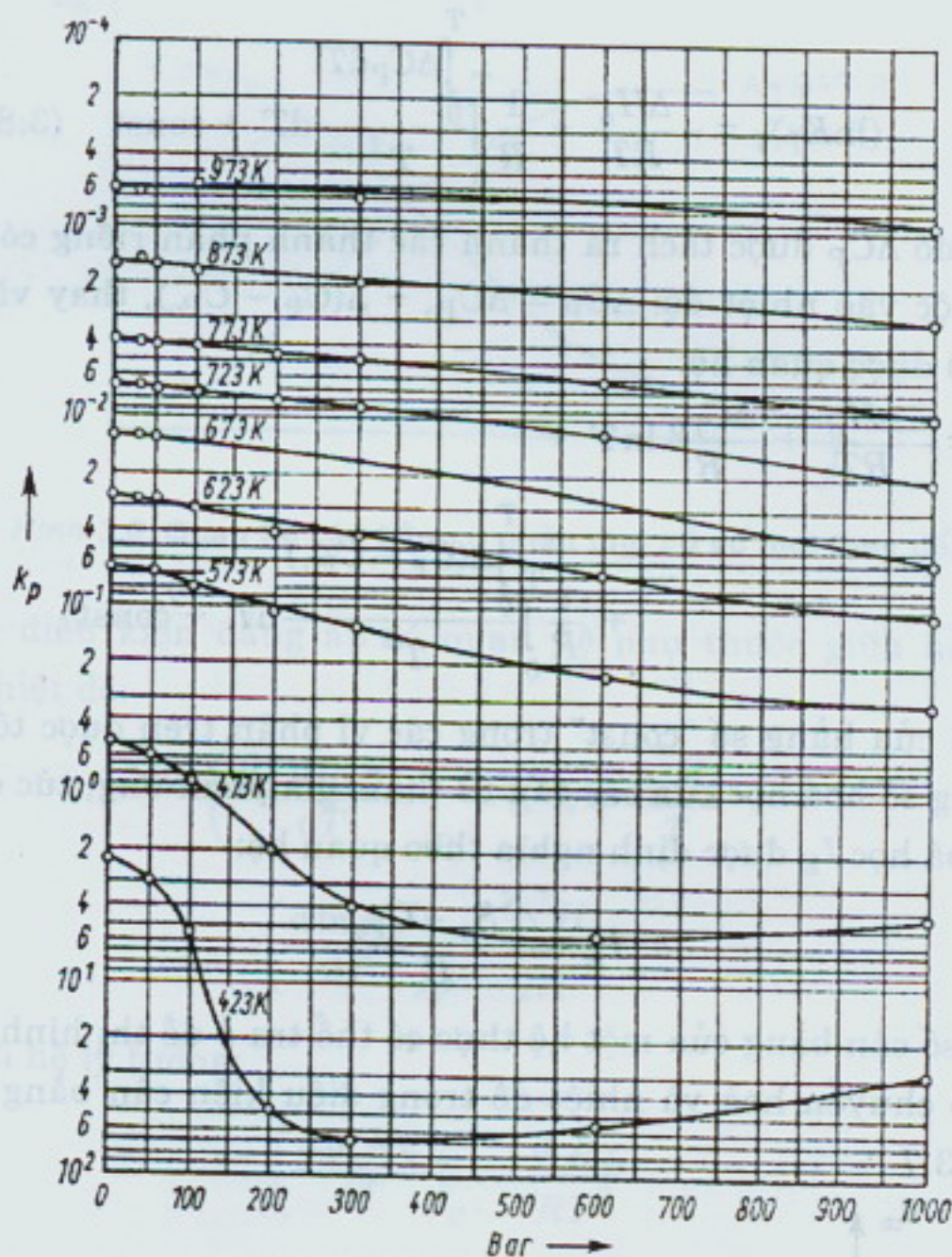
3.3.1.2. Quan hệ giữa độ chuyển hoá và hằng số cân bằng

Lấy logarit hai vế của biểu thức:

$$K_X = K_P \cdot P^{-\Delta v} = \frac{X_E^{v_E} X_F^{v_F}}{X_A^{v_A} X_B^{v_B}}$$

ta có:

$$\sum (v_i \lg X_i)_{cb} = \lg K_P - \sum v_i \lg P \quad (3.83)$$



Hình 3.8. Hằng số cân bằng của hệ thực: $K_p = f(P)$

Từ quan hệ $a = fX = f \cdot \frac{P_j}{P}$, nên đối với khí thực có thể biểu thị:

$$\frac{X_E^{v_E} X_F^{v_F}}{X_A^{v_A} X_B^{v_B}} = K_P \cdot \frac{(f_A P)^{v_A} (f_B P)^{v_B}}{(f_E P)^{v_E} (f_F P)^{v_F}} \quad (3.84)$$

Phương trình (3.84) chứng tỏ, khi lệch khỏi quan hệ khí lý tưởng thì

áp suất riêng phần P_j được thay bởi hoạt độ a_j . Vậy tổng quát, phương trình (3.83) có dạng:

$$\sum_i (v_i \lg X_i) = \lg K_P - \sum_i (v_i \lg(f_i P)) \quad (3.85)$$

Sự khác biệt giữa phương trình (3.83) và (3.85) là có thêm hệ số Fugat đặc trưng cho khí thực. Có nghĩa là khi $f = 1$ phương trình (3.85) biểu thị cho khí lý tưởng và hoàn toàn giống như phương trình (3.83). Từ quan hệ phần mol:

$$X_j = \frac{X_{jE} + \frac{v_j}{|v_K|} X_{KE} U_K}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} U_K}$$

Ta có thể biểu diễn phương trình (3.85) theo độ chuyển hoá U_K :

$$\sum \left(v_i \lg \frac{X_{iE} + \frac{v_i}{|v_K|} X_{KE} U_K}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} U_K} \right) = \lg K_P - \sum (v_i \lg(f_i P)) \quad (3.86)$$

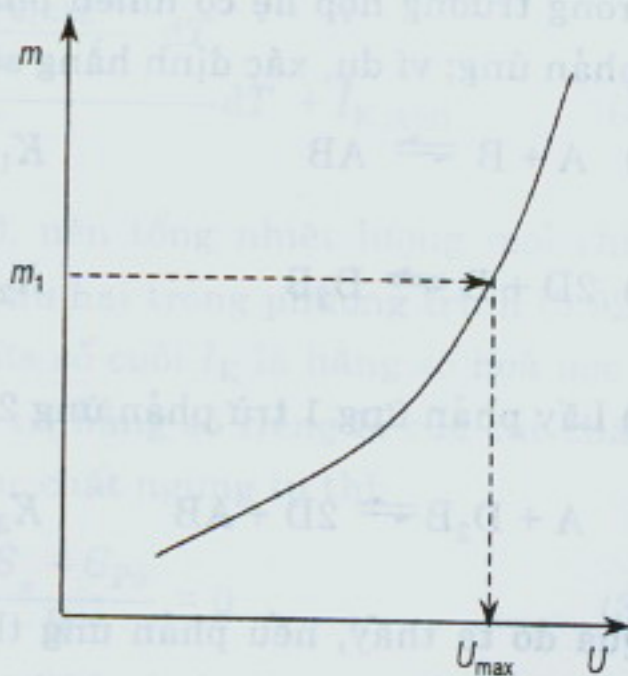
Hệ số Fugat f được xác định từ các đồ thị hoặc bảng số liệu đã cho trong sách chuyên khảo hoặc sổ tay.

Do đó để xác định hằng số cân bằng của một phản ứng hoá học cần biết áp suất làm việc, nhiệt độ, phần mol và hệ số Fugat f (đối với hệ lý tưởng $f = 1$).

Từ phương trình (3.86) người ta xác định được độ chuyển hoá. Trong thực tế K_P thường được xác định qua hàm nhiệt tự do. Từ giá trị đã biết:

$$m_1 = \lg K_P - \sum (v_i \lg(f_i P)) \quad (3.87)$$

có thể xác định được U_K trong phương trình (3.86) bằng phương pháp đồ thị theo quan hệ $m = f(U)$, với:



Hình 3.9. Phương pháp đồ thị xác định $U_{\max}$

$$m = \sum \left[v_i \lg \frac{X_{iE} + \frac{v_i}{|v_K|} X_{KE} U_K}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_K|} X_{KE} U_K} \right] \quad (3.88)$$

Điểm cách nhau giữa giá trị đã biết m_1 và đường cong $m = f(U)$ là nghiệm cần tìm:

3.3.1.3. Quan hệ giữa hàm nhiệt tự do và hằng số cân bằng

Như đã biết, dấu và giá trị của hàm nhiệt (entanpi) chỉ ra hướng và mức độ của phản ứng. Từ phương trình quan hệ giữa hàm nhiệt và hằng số cân bằng (3.72) lấy tích phân trong điều kiện đẳng áp, đẳng nhiệt được:

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{P_E^{v_E} P_F^{v_F}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} - \ln K_P \right] \quad (3.89)$$

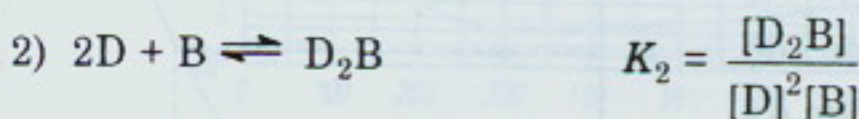
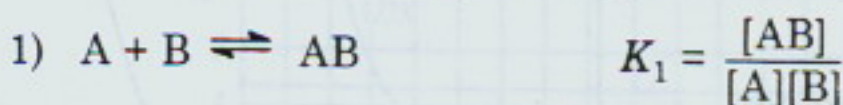
Trong điều kiện tiêu chuẩn $^N P_j = 1$ at, thì phương trình (3.89) được đơn giản:

$$\Delta^N G = -RT \ln K_P \quad (3.90)$$

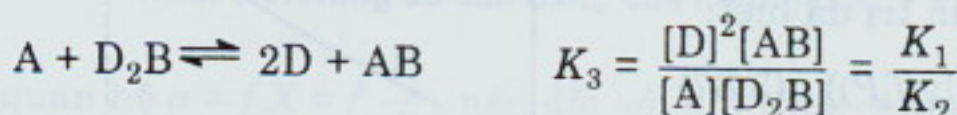
Thay quan hệ $K_P = K_X \cdot P^{\Delta v}$ vào phương trình (3.90) được:

$$\Delta^N G = -RT \ln K_X \quad \text{hoặc} \quad \Delta^N G = -RT \ln K_a \quad (3.91)$$

Trong trường hợp hệ có nhiều phản ứng xảy ra đồng thời thì ta xét từng phản ứng; ví dụ, xác định hằng số cân bằng của phản ứng:



3) Lấy phản ứng 1 trừ phản ứng 2, có:



Qua đó ta thấy, nếu phản ứng thứ 3 là kết quả của phản ứng thứ nhất trừ đi phản ứng thứ hai, thì hệ số cân bằng của phản ứng thứ ba bằng thương của phản ứng thứ nhất chia cho 2. Do đó nếu cộng sẽ là tích. Như vậy, cân bằng sẽ xô dịch khi có sự thay đổi của áp suất và

nhiệt độ, tuy nhiên chưa biết được hướng thay đổi, nên phải dựa vào nguyên lý cưỡng chế của Chatelier - Braum: Khi có sự thay đổi của áp suất hoặc nhiệt độ, cân bằng sẽ xô dịch để dung hoà mức cưỡng chế đã xảy ra. Tức là sự tăng cao của áp suất sẽ hướng cân bằng về phía giảm thể tích và sự tăng cao của nhiệt độ làm cân bằng dịch về phía của phản ứng thu nhiệt.

3.3.2. Sự cân bằng trong hệ dị thể

Việc tính toán cân bằng trong hệ đồng thể, chủ yếu thiết lập các quan hệ về thành phần trong hệ dựa trên cơ sở của các Định luật bảo toàn khối lượng. Nhiều trường hợp, phần lớn với các phản ứng hệ khí - rắn, hoặc khí - lỏng đều có thể vận dụng những qui tắc cân bằng như trong hệ đồng thể để tính toán. Nếu trong hệ phản ứng dị thể, khi có tồn tại chất ngưng tụ, thì các hằng số cân bằng cũng được tính từ áp suất hơi riêng phần của hơi ngưng tụ. Trong hệ ngưng tụ áp suất hơi đặc trưng cho thành phần của từng cấu tử và chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên trong điều kiện đẳng nhiệt nó luôn là hằng số.

Đối với hệ dị thể, việc tính toán cân bằng hoàn toàn được thực hiện theo phương trình tương ứng với hệ đồng thể là:

$$(\ln K_P)_{\text{dị thể}} = \frac{\Delta H_o(\text{dị thể})}{RT} + \frac{\Delta C_{P_o}(\text{khí})}{R} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\Delta(C_P - C_{P_o})_{\text{dị thể}} dT}{T} + I_K(\text{khí}) \quad (3.92)$$

Đối với chất ngưng tụ $C_{P_o} = 0$, nên tổng nhiệt lượng mol chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Vì vậy thừa số thứ hai trong phương trình (3.92) đặc trưng cho chất khí trong hệ, còn thừa số cuối I_K là hằng số hoá học cũng cho khí, được tập hợp từ những giá trị hằng số riêng lẻ của các chất khí tham gia vào phản ứng. Do đó với các chất ngưng tụ thì:

$$I_K = \frac{{}^N S_o - C_{P_o}}{R} = 0 \quad (3.93)$$

vì theo Định luật 3 của nhiệt động thì ${}^N S_o$ và C_{P_o} đều bằng không.

Chương 4

ĐỘNG HOÁ HỌC CỦA PHẢN ỨNG

Động hoá học nghiên cứu khả năng chuyển hoá của từng cấu tử trong hỗn hợp phản ứng, để xác định lượng vật chất đã được chuyển hoá theo đơn vị thời gian, tức tính vận tốc phản ứng (khả năng chuyển hoá) của các cấu tử trong hỗn hợp phản ứng.

4.1. CÁC THUYẾT CỦA VẬN TỐC PHẢN ỨNG

Để tính vận tốc chuyển hoá của các chất trong hỗn hợp phản ứng người ta dựa vào nhiều thuyết, song tất cả đều dựa trên nguyên lý chung là phản ứng chỉ xảy ra khi các cấu tử có khoảng cách đủ của điều kiện phản ứng, tức chúng có khả năng tiếp xúc lẫn nhau. Dưới tác dụng tương hỗ giữa các phân tử sẽ hình thành phản ứng hoá học và có một hoặc nhiều chất mới được hình thành, tạo ra sản phẩm của phản ứng hoặc chỉ hình thành các sản phẩm trung gian để tiếp tục chuyển hoá cho những phản ứng tiếp theo. Thực tế, các sản phẩm trung gian tồn tại rất ngắn nên khó nhận biết, vì bước chuyển hoá tiếp theo luôn được tiến hành nhanh chóng. Do đó trong tính toán ít khi đề cập đến, mặc dầu khi nghiên cứu bản chất của quá trình lại cần chú ý đến bước trung gian, để có thể phân biệt từng giai đoạn của phản ứng và làm cơ sở để tính vận tốc phản ứng, vì nó phụ thuộc rất nhiều vào các cấu tử tham gia phản ứng.

4.1.1. Thuyết va chạm

Khi các cấu tử gần nhau, chúng sẽ hút và đẩy lẫn nhau gây ra sự va đập giữa chúng, tạo ra phản ứng. Khi có sự va đập (tức có tác dụng tương hỗ) giữa các phân tử với nhau gây ra lực hoá trị. Do đó vận tốc phản ứng sẽ được tính bằng tích của số lần va đập giữa các phân tử tham gia phản ứng với số lượng phân tử có vận tốc chuyển động lớn hơn lực đẩy phân tử và tỷ lệ với bề mặt tiếp xúc giữa chúng.

Ví dụ, cho phản ứng $A + B \rightarrow R$, với vận tốc phản ứng được tính theo công thức:

$$r = P \cdot Z_{AB} \cdot \frac{N_V}{N_0} \quad (4.1)$$

trong đó: P - hệ số bề mặt (khoảng $10^{-5} \dots 10^{-8}$);

Z_{AB} - số lần va đập giữa các cấu tử A và B;

$\frac{N_V}{N_0}$ - quan hệ giữa lượng cấu tử có vận tốc chuyển động vượt lực đẩy.

Giả dụ các cấu tử có dạng cầu thì Z_{AB} được tính:

$$Z_{AB} = \frac{\pi}{2} \sigma_{AB} N_A N_B \sqrt{\bar{w}_A^2 + \bar{w}_B^2} \quad (4.2)$$

với: N_A, N_B - số lượng phân tử A và B;

$\sigma_{A,B}$ - khoảng cách trung bình giữa A và B;

$\bar{w}_{A,B}$ - vận tốc trung bình của A và B.

$$\bar{w} = \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi \cdot m}} \quad (4.3)$$

với K_B - hằng số Boltzmann;

m - khối lượng phân tử.

Nồng độ của cấu tử A và B được tính:

$$C_A = \frac{N_A}{N_L} \quad \text{và} \quad C_B = \frac{N_B}{N_L} \quad (4.4)$$

với N_L - hằng số Losdsmiidt.

Thay các đại lượng vào phương trình tính Z_{AB} ta có:

$$Z_{AB} = \left[\frac{1}{2} \sigma_{AB}^2 N_L^2 \sqrt{\frac{8\pi K_B}{m_{AB}}} \cdot \sqrt{T} \right] \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.5)$$

m_{AB} - khối lượng phân tử (trung bình) của A và B.

Dựa vào phương pháp thống kê, Maxwell và Boltzmann đã tính được công thức tính số phân tử có vận tốc $w < w_T < w + dw$:

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mw^2}{2K_B T}} \cdot w^2 dw \quad (4.6)$$

Lấy tích phân phương trình (4.6) với $w \rightarrow \infty$ có lượng phân tử đạt vận tốc $w > w_0$ là:

$$\frac{N_V}{N_0} = \int_w \frac{dN}{N} = e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (4.7)$$

Vậy phương trình tính vận tốc phản ứng:

$$r = \frac{P}{2} \sigma_{AB}^2 N_L^2 \sqrt{\frac{8\pi K_B}{m_{AB}}} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.8)$$

Phương trình (4.8) được tính toán theo nhiều giả thuyết, tuy nhiên chưa được giải thích rõ ràng và vì vậy ít được ứng dụng vào thực tế vì quá phức tạp do phải xác định nhiều đại lượng trên cơ sở các giả thuyết. Song, qua phương trình người ta cũng có thể lập các mô hình động học thực tiễn hơn. Bằng cách lấy $E = E_0$ là năng lượng hoạt hoá, quan hệ $\sqrt{T}$ rất nhỏ so với $e^{-1/T}$, nên đặc trưng ảnh hưởng vào nhiệt độ của vận tốc phản ứng là $e^{-1/T}$. Phương trình động hoá học có dạng đơn giản:

$$r = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.9)$$

với k - hằng số vận tốc phản ứng, phụ thuộc vào nhiệt độ và được tính theo Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (4.10)$$

A được gọi là hệ số va đập và là hằng số, được tính:

$$A = \frac{P}{2} \sigma_{AB}^2 N_L^2 \sqrt{\frac{8\pi K_B}{m_{AB}}} \cdot \sqrt{T} \quad (4.11)$$

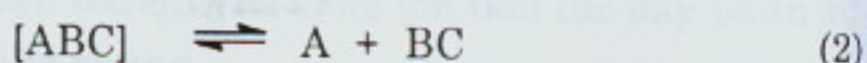
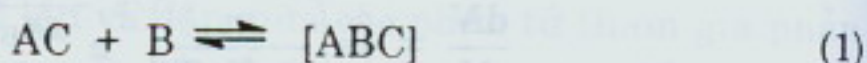
Hằng số A phụ thuộc vào cơ chế phản ứng và khi vận dụng có thể tra ở sổ tay hoặc sách chuyên khảo.

4.1.2. Thuyết vận tốc tuyệt đối

Thuyết vận tốc tuyệt đối dựa trên cơ sở của giả thuyết, các nguyên tử trong một phân tử luôn có sự trao đổi lẫn nhau sinh ra lực hoá trị.

Ví dụ phản ứng: $AC + B \rightarrow A + BC$

được viết theo hai phản ứng:



$[ABC]$ được coi là sản phẩm trung gian trong giai đoạn quá độ của quá trình chuyển hoá. Những phản ứng xúc tác dị thể thường xảy ra giai

đoạn này. Vì vậy, một phản ứng có thể xảy ra nhiều giai đoạn và ở giai đoạn chậm sẽ quyết định vận tốc phản ứng. Hình 4.1 biểu thị cơ chế phản ứng loại này. Các giai đoạn của phản ứng thể hiện trên hình vẽ bởi những phần lồi (đỉnh) và phần lõm (thung lũng). Giai đoạn quá độ chính là thời gian để một lượng phân tử vượt qua đỉnh đến thung lũng. Vận tốc phản ứng được tính theo lượng phân tử có vận tốc w , vượt qua được đỉnh có khoảng cách δ , tức là:

$$r = C_{[ABC]} \cdot \frac{\bar{w}}{\delta} \quad (4.12)$$

Do sản phẩm trung gian chỉ xuất hiện tức thời (trong thời gian rất ngắn), nên $C_{[ABC]}$ không được tính trực tiếp, mà phải tính qua C_{AC} và C_B qua hằng số cân bằng K :

$$K = \frac{C_{[ABC]}}{C_{[AC]} \cdot C_{[B]}}, \text{ tức } C_{[ABC]} = K \cdot C_{AC} \cdot C_B$$

Theo phương pháp thống kê $C_{[ABC]}$ được tính theo công thức:

$$C_{[ABC]} = C_{AC} \cdot C_B \frac{Z_{[ABC]}}{Z_{AC} \cdot Z_B} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} \cdot (2\pi m_{[ABC]} K_B T)^{1/2} \cdot \frac{\delta}{h} \quad (4.13)$$

và vận tốc trung bình:

$$\bar{w} = \frac{\int_0^\infty w \cdot \frac{dN}{N}}{\int_0^\infty \frac{dN}{N}} = \left(\frac{K_B T}{2\pi m_{[ABC]}} \right)^{1/2} \quad (4.14)$$

Thay các đại lượng vào phương trình tính vận tốc phản ứng có:

$$r = \frac{K_B T}{h} \cdot \frac{Z_{[ABC]}}{Z_{AC} \cdot Z_B} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} \cdot C_{AC} \cdot C_B \quad (4.15)$$

Tương tự như trên, nếu tách riêng phần phụ thuộc vào nhiệt độ, ta nhận được phương trình tính vận tốc dạng đơn giản:

$$r = k \cdot C_{AC} \cdot C_B \quad (4.16)$$

Điều này chứng tỏ, dù xuất phát từ giả thuyết nào cũng nhận được mô hình động hoá học có dạng chung (phương trình 4.9 và 4.16).

Ví dụ: Phương trình phản ứng $A_j \rightarrow \dots$

có vận tốc phản ứng

$$r = k.C_j$$

Nếu có phản ứng



thì vận tốc phản ứng

$$r = k.C_A^2.C_B$$

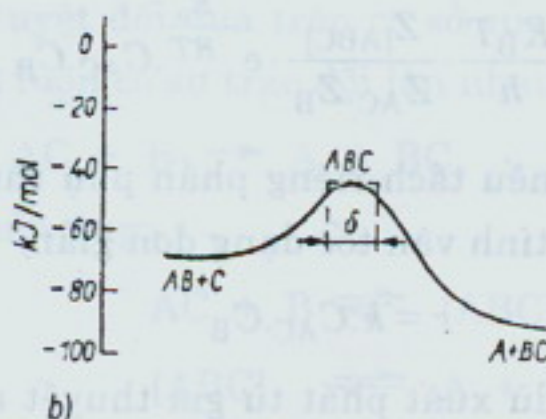
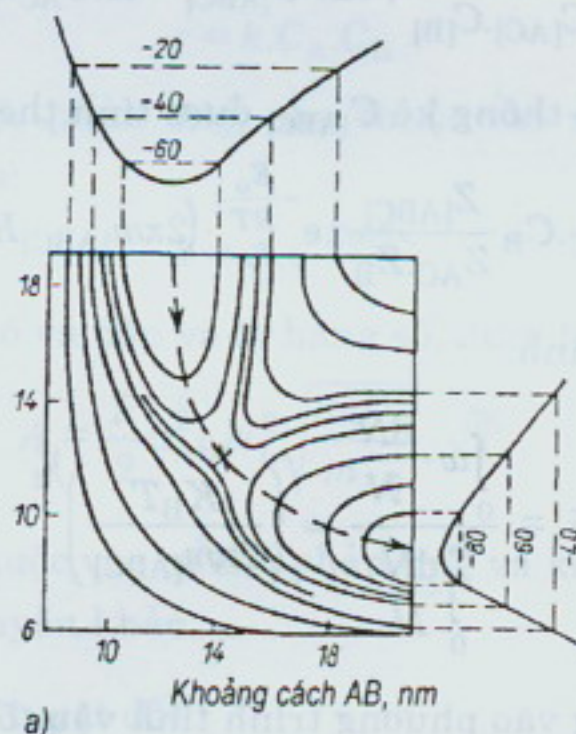
Vậy dạng tổng quát của phương trình vận tốc phản ứng:

$$r = k \cdot \prod_i C_i^{n_i} \quad (4.17)$$

n_i là bậc riêng của vận tốc phản ứng, nên bậc phản ứng được tính:

$$n = \sum_i n_i \quad (4.18)$$

Trong thực tế n không vượt quá 3 với các phản ứng đơn giản. Những hằng số k , A , E và R đều được xác định từ các số tay hoặc sách chuyên môn. Nếu không có thì xác định bằng thực nghiệm.



Hình 4.1. Bề mặt thế năng của phản ứng: $AB + C \rightleftharpoons ABC \rightleftharpoons A + BC$

a) bề mặt thế năng; b) quỹ đạo của phản ứng

4.2. VẬN TỐC PHẢN ỨNG CỦA HỆ ĐỒNG THỂ

4.2.1. Định nghĩa và phân loại vận tốc phản ứng

Xuất phát từ các thuyết người ta đã đưa ra dạng tổng quát của phương trình vận tốc phản ứng. Song phương trình định nghĩa của vận tốc phản ứng lại được thiết lập theo quan niệm của bước phản ứng: $\Delta\lambda = \Delta n_j/v_j$ theo các tính chất:

- Là một đại lượng cường tính (intensiv).
- Không phụ thuộc vào cấu tử nào.

Dạng của phương trình định nghĩa:

$$r = \frac{\partial^2 \lambda}{\partial v \partial t} \quad (4.19)$$

Tức là: “Vận tốc phản ứng là đạo hàm riêng phần của bước phản ứng theo thể tích hỗn hợp và thời gian phản ứng”. Phương trình định nghĩa cũng có thể viết:

$$r = \frac{\partial^2 n}{\partial v \partial t} \cdot \frac{1}{v} = \frac{1}{v} \cdot \frac{d(n/v)}{dt} = \frac{1}{v_j} \cdot \frac{dC_j}{dt}, \text{ vì } d\lambda = \frac{dn}{v} \quad (4.20)$$

Từ phương trình định nghĩa ta thấy, các vi phân $\frac{\partial \lambda}{\partial t}$, $\frac{\partial n}{\partial t}$ hoặc $\frac{\partial c}{\partial t}$ đều có cùng chung yếu tố thời gian.

Theo cơ chế có thể phân loại phản ứng thành:

Phản ứng đơn giản một chiều: Loại phản ứng này thường được sử dụng để tính toán, vì nó đơn giản và phù hợp cho nghiên cứu vĩ mô, do chỉ xét khả năng chuyển hoá của các cấu tử để được sản phẩm. Bậc của phản ứng tương ứng với hệ số tỷ lượng.

- Ví dụ:
- Phản ứng bậc 1: $A \rightarrow \text{sản phẩm}$, thì $r = k \cdot C_A$
 - Phản ứng bậc 2: $2A \rightarrow \text{sản phẩm}$, thì $r = k \cdot C_A^2$
 - Phản ứng hỗn hợp: $A + B \rightarrow \text{sản phẩm}$, thì $r = k \cdot C_A \cdot C_B$

Như vậy, các phản ứng có bậc từ 2 trở lên có cơ chế khác nhau, nên cách biểu thị vận tốc phản ứng cũng khác nhau, như phản ứng bậc 3 có ba cách biểu thị:

- 1) $3A \rightarrow \text{sản phẩm}$, có $r_1 = k \cdot C_A^3$
- 2) $2A + B \rightarrow \text{sản phẩm}$, có $r_2 = k \cdot C_A^2 \cdot C_B$
- 3) $A + B + C \rightarrow \text{sản phẩm}$, có $r_3 = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C$

Bảng 4.1 tổng hợp phương trình vi phân và nghiệm cho cơ chế phản ứng khác nhau.

Bảng 4.1. Phương trình vận tốc và nghiệm k

Bậc phản ứng	Phương trình vận tốc	Nghiệm k
0	$\frac{dC_A}{dt} = vk$	$\left \frac{1}{v} \right \cdot \frac{C_{AO} - C_A}{t}$
1/2	$\frac{dC_A}{dt} = vk C_A^{1/2}$	$\left \frac{1}{v} \right \cdot \frac{2}{t} \cdot (C_{AO}^{1/2} - C_A^{1/2})$
1	$\frac{dC_A}{dt} = vk C_A$	$\left \frac{1}{v} \right \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{C_{AO}}{C_A}$
2	$\frac{dC_A}{dt} = vk C_A^2$	$\left \frac{1}{v} \right \cdot \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{AO}} \right)$
	$\frac{dC_A}{dt} = vk C_A C_B$	$\frac{v_A \ln \left(\frac{C_A C_{BO}}{C_{AO} C_B} \right)}{t(v_B C_{AO} - v_A C_{BO})}$
3	$\frac{dC_A}{dt} = vk C_A^3$	$\left \frac{1}{v} \right \cdot \frac{1}{2t} \cdot \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{AO}^2} \right)$
	$\frac{dC_A}{dt} = vk C_A^2 C_B$	$\frac{-v_A}{t(v_B C_{AO} - v_A C_{BO})} \cdot \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{AO}} \right) +$ $+ \frac{v_A v_B}{t(v_B C_{AO} - v_A C_{BO})^2} \ln \left(\frac{C_A C_{BO}}{C_{AO} C_B} \right)$
	$\frac{dC_A}{dt} = vk C_A C_B C_C$	$v_A \left[\left(\frac{C_{CO}}{v_C} - \frac{C_{BO}}{v_B} \right) \ln \frac{C_{AO}}{C_A} - \right.$ $\left. - \left(\frac{C_{CO}}{v_C} - \frac{C_{AO}}{v_A} \right) \ln \frac{v_A C_{BO}}{v_A C_{BO} - v_B (C_{AO} - C_A)} + \right.$ $\left. + \left(\frac{C_{BO}}{v_B} - \frac{C_{AO}}{v_A} \right) \ln \frac{v_A C_{CO}}{v_A C_{CO} - v_C (C_{AO} - C_A)} \right] \cdot$ $\frac{1}{t} \cdot \left(\frac{v_A}{v_C} C_{BO} C_{CO}^2 - \frac{v_B}{v_C} C_{AO} C_{CO}^2 + \frac{v_B}{v_A} C_{AO}^2 C_{CO} - \right.$ $\left. - \frac{v_A}{v_B} C_{BO}^2 C_{CO} + \frac{v_C}{v_B} C_{BO}^2 C_{AO} - \frac{v_C}{v_A} C_{AO}^2 C_{BO} \right)^{-1}$
n	$\frac{dC_A}{dt} = vk C_A^n$	$\left \frac{1}{v} \right \cdot \frac{1}{(n-1)t} \cdot \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{AO}^{n-1}} \right)$

Phản ứng thuận nghịch: Cơ chế phản ứng mà chiều nghịch cũng có vai trò và độ chuyển hoá đạt được cực đại khi đạt cân bằng. Ở phản ứng thuận nghịch trạng thái cân bằng cũng là thời điểm dừng. Do đó có thể coi cơ chế của phản ứng đơn giản là giai đoạn đầu của phản ứng thuận nghịch, vì lúc này còn xa trạng thái cân bằng và chỉ có chiều thuận quyết định quá trình, bỏ qua chiều nghịch. Cơ chế của phản ứng thuận nghịch được sử dụng, khi chiều nghịch có tác dụng thật sự đến quá trình. Khi đó vận tốc phản ứng của hệ sẽ bằng vận tốc phản ứng chiều thuận và vận tốc phản ứng chiều nghịch.

Ví dụ: Phản ứng $A \rightleftharpoons B$

A được phân huỷ với vận tốc $r_t = k_t \cdot C_A$

B được hình thành với vận tốc $r_{ng} = k_{ng} \cdot C_B$

Vận tốc phản ứng của hệ:

$$r = r_t - r_{ng} = k_t \cdot C_A - k_{ng} \cdot C_B \quad (4.21)$$

Khi phản ứng đạt cân bằng thì: $k_t \cdot C_A = k_{ng} \cdot C_B$, tức $r = 0$. Hệ số cân bằng K được tính:

$$K = \frac{k_t}{k_{ng}} = \left(\frac{C_B}{C_A} \right)_{cb} \quad (4.22)$$

C_A, C_B là nồng độ của cấu tử A và B ở trạng thái cân bằng. Khi đó vận tốc phản ứng được biểu thị theo hệ số cân bằng:

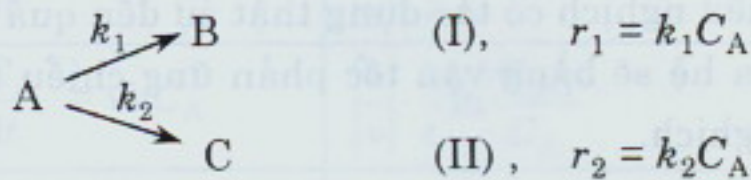
$$r = k \cdot C_A \cdot \left(1 - \frac{C_B}{K \cdot C_A} \right) \quad (4.23)$$

Phần trong ngoặc của phương trình (4.23) thể hiện thời điểm của phản ứng với trạng thái cân bằng. Nếu còn cách xa trạng thái cân bằng (K có giá trị lớn), thì phần trong ngoặc có giá trị gần 1, vì $C_B/K \cdot C_A \approx 0$, nên phản ứng chỉ xảy ra theo chiều thuận. Nếu cận với trạng thái cân bằng, tức là vai trò của chiều nghịch đã có, nên không thể bỏ qua chiều nghịch, thừa số trong ngoặc < 1 , tức K có vai trò trong phương trình vận tốc phản ứng.

Phản ứng song song: Trong thực tế cũng thường thấy một phản ứng đồng thời xảy ra nhiều hướng, vận tốc phản ứng theo từng hướng khác nhau. Những phản ứng có cơ chế như vậy gọi là phản ứng song song.

Phản ứng song song sẽ đồng thời tạo ra nhiều sản phẩm với cùng một hỗn hợp phản ứng ban đầu. Mỗi hướng phản ứng được thể hiện bằng một phương trình vận tốc phản ứng. Nghiên cứu động hoá học của phản ứng song song là tìm điều kiện để phát triển hướng tạo ra sản phẩm cần có và kiểm chế các hướng khác.

Ví dụ: Phản ứng song song:



Phản ứng nối tiếp: Phản ứng xảy ra với sự hình thành của sản phẩm trung gian được gọi là phản ứng nối tiếp.

Ví dụ: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \dots$

Phản ứng nối tiếp thường thấy trong các quá trình polyme hoá. Cơ chế phản ứng $A \rightarrow B \rightarrow C$ có B là sản phẩm trung gian. Đối với loại phản ứng này, sản phẩm trung gian có vai trò quan trọng, nên cần nghiên cứu nó, để tìm điều kiện (ví dụ quá trình polyme hoá) để phản ứng đạt được những tính chất cần có (như độ bền cơ học, bền nhiệt, tính đàn hồi,...).

Phương trình vận tốc phản ứng:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A \quad (4.24a)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B \quad (4.24b)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \quad (4.24c)$$

Tích phân phương trình (4.24a) được:

$$C_A = C_{AO} \cdot e^{-k_1 t} \quad (4.25)$$

Kết quả tích phân của phương trình (4.24c):

$$C_B = C_{AO} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (4.26)$$

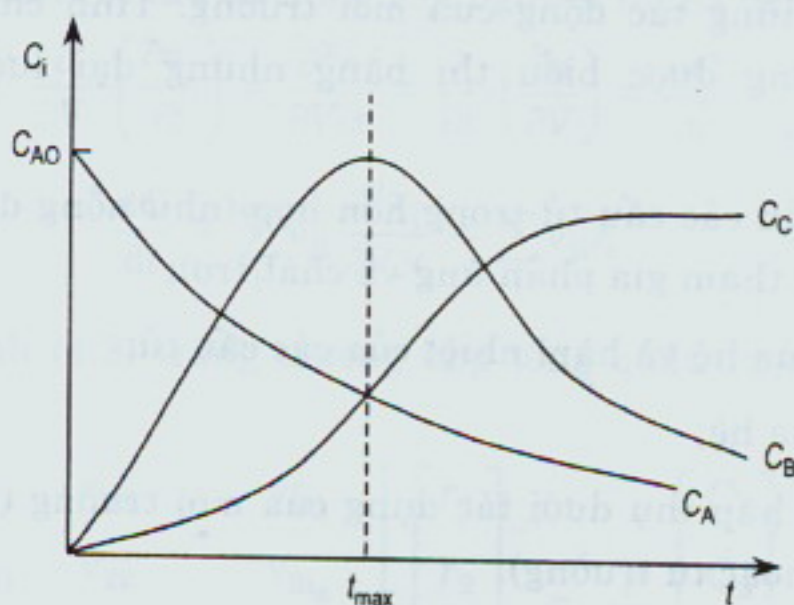
Kết quả tích phân của phương trình (4.24b) khi đã biết C_A và C_B :

$$C_C = C_{AO} \cdot \left[1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} \right] \quad (4.27)$$

Độ chuyển hoá của phản ứng nối tiếp phụ thuộc vào nồng độ cấu tử trung gian. Do đó thời gian cần thiết của phản ứng chính là thời gian để phản ứng đạt được giá trị cực đại của sản phẩm trung gian. Lấy đạo hàm của phương trình (4.26) theo thời gian và đặt bằng không (0) sẽ tìm được thời gian cần thiết để sản phẩm trung gian C_B đạt giá trị cực đại:

$$t_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} \quad (4.28)$$

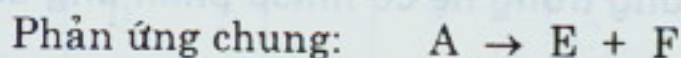
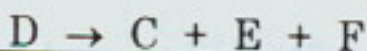
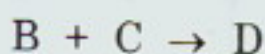
Quan hệ phụ thuộc vào thời gian của nồng độ các cấu tử tham gia phản ứng được biểu thị ở hình 4.2.



Hình 4.2. Quan hệ nồng độ và thời gian của phản ứng nối tiếp

Phản ứng chu trình: Phản ứng xảy ra theo chu trình, thành chuỗi của nhiều phản ứng và thoả mãn với động học Langmuir.

Ví dụ:



Động học Langmuir được nghiên cứu kỹ ở phản động hoá học của phản ứng dị thể khí - rắn.

Qua những ví dụ cơ chế khác nhau của phản ứng cho thấy động học phản ứng được mô tả qua những phương trình vi phân. Việc nghiên cứu động học phản ứng thường được tiến hành bằng thực nghiệm. Muốn vậy cần biết số lượng phương trình cần có và nồng độ cấu tử cần đo, cũng như mô hình toán phải đơn giản và dễ dàng giải ra nghiệm, bằng cách

tìm điều kiện để đơn giản hoá những phương trình phức tạp dựa vào:

1) Tính ổn định của Bodenstein; bỏ qua quan hệ biến đổi theo thời gian, nếu nồng độ sản phẩm trung gian quá bé.

2) Khẳng định bước quyết định của phản ứng, để tính vận tốc phản ứng, còn các bước khác sẽ xảy ra nhanh và lập tức đạt trạng thái cân bằng.

4.4.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng

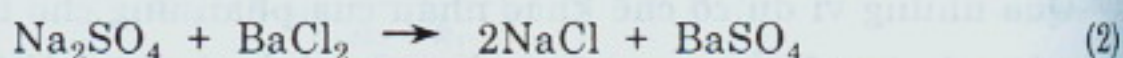
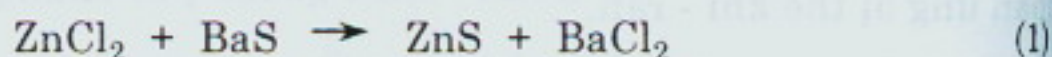
Vận tốc phản ứng chịu ảnh hưởng chủ yếu vào tính chất của hỗn hợp phản ứng và những tác động của môi trường. Tính chất của hỗn hợp phản ứng thường được biểu thị bằng những đại lượng cường tính (intensiv). Đó là:

- Thành phần các cấu tử trong hỗn hợp (như nồng độ, áp suất riêng phần của cấu tử tham gia phản ứng và chất trợ);
- Nhiệt độ của hệ và hàm nhiệt của các cấu tử;
- Áp suất của hệ;
- Khả năng hấp thụ dưới tác dụng của môi trường (tia sóng điện từ và điện trường hoặc từ trường).

Phản ứng hoá học chịu ảnh hưởng không những các cấu tử tham gia phản ứng, mà cả những chất khác, chủ yếu là xúc tác. Trong phương trình phản ứng chỉ có mặt hệ số tỷ lệ của các cấu tử phản ứng, còn các chất trợ thì không có, vì chất trợ và xúc tác không tham gia vào quá trình chuyển hoá. Vận tốc dòng chảy cũng ảnh hưởng trực tiếp đến vận tốc phản ứng.

4.2.3. Vận tốc phản ứng trong hệ có nhiều phản ứng đồng thời

Như mục A chương 2 đã xác định được hai phương trình phản ứng đồng thời xảy ra trong hệ:



Tức là từ hỗn hợp phản ứng có i_0 cấu tử có thể tính được j_0 số lượng phương trình phản ứng theo quan hệ $j_0 = i_0 - r$ (r là hạng của ma trận hệ số). Từ 2 phương trình trên ta thấy BaCl_2 là sản phẩm của phản ứng thứ

nhất, nhưng là cấu tử tham gia phản ứng của phản ứng thứ 2. Như vậy nếu bước phản ứng của phản ứng thứ nhất $\Delta\lambda_1$ và của phản ứng thứ 2 là $\Delta\lambda_2$ thì lượng mol BaCl_2 thay đổi là:

$$\Delta n_{\text{BaCl}_2} = -\Delta\lambda_2 + \Delta\lambda_1$$

Viết tổng quát cho cấu tử j trong hai phương trình phản ứng:

$$\Delta n_j = v_j \Delta\lambda_2 + v_j \Delta\lambda_1 = \sum v_{ji} \Delta\lambda_i \quad (4.29a)$$

Viết dưới dạng vi phân phương trình (4.29a) được;

$$dn_j = \sum v_{ji} d\lambda_i \quad (4.29b)$$

Sự thay đổi của các cấu tử trong một nguyên tố thể tích theo thời gian:

$$\frac{\partial}{\partial V} \cdot \left(\frac{\partial n_j}{\partial t} \right) = \frac{\partial^2 n}{\partial V \partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial V} \right) = \frac{dC}{dt} \quad (4.30)$$

Tức là:

$$\frac{dC}{dt} = \sum_i v_{ji} \frac{\partial^2 \lambda_i}{\partial V \partial t} = \sum_i v_{ji} r_i \quad (4.31)$$

Phương trình (4.3) trong trường hợp tổng quát được viết dưới dạng ma trận:

$$\begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1i_0} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2i_0} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{j_0 1} & v_{j_0 2} & \dots & v_{j_0 i_0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \dots \\ r_{i_0} \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{j_0} \end{bmatrix} \quad (4.32)$$

Biểu diễn cho hệ phương trình phản ứng trên ta có:

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 0 & -1 \\ -1 & 0 \\ 0 & 1 \\ -1 & 1 \\ 2 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} C_{\text{ZnCl}_2} \\ C_{\text{BaS}} \\ C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \\ C_{\text{ZnS}} \\ C_{\text{BaCl}_2} \\ C_{\text{NaCl}} \\ C_{\text{BaSO}_4} \end{bmatrix} \quad (4.33)$$

Phương trình (4.33) có 7 cấu tử, nhưng khi tiến hành thực nghiệm chỉ cần khảo sát hai cấu tử, vì hệ chỉ có 2 nghiệm, tức hai ẩn cần tìm. Có nghĩa chỉ cần đo hai giá trị độc lập dC/dt . Giả dụ chọn ZnCl_2 và BaS . Khi đó hệ chỉ còn:

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} dC_{\text{ZnCl}_2} / dt \\ dC_{\text{BaS}} / dt \end{bmatrix} \quad (4.34)$$

Ma trận hệ số của phương trình (4.34) bằng "0", nên phương trình vô nghiệm. Vì vậy khi chọn các cấu tử để đo phải tạo thành ma trận hệ số khác không, như chọn ZnCl_2 và Na_2SO_4 có:

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} dC_{\text{ZnCl}_2} / dt \\ dC_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / dt \end{bmatrix} \quad (4.35)$$

Hệ (4.35) có nghiệm, nên vận tốc phản ứng r_1 và r_2 được xác định. Như vậy, để tính được vận tốc phản ứng r_1, r_2 người ta phải có số phương trình độc lập (số bước phản ứng) tương ứng. Tức là phải có j_0 phương trình phản ứng độc lập và ma trận hệ số của nó có dạng bằng j_0 theo quan hệ đã biết: $j_0 = i_0 - r$.

4.3. XÁC ĐỊNH PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HOÁ HỌC BẰNG THỰC NGHIỆM

Tính toán thiết bị phản ứng dựa vào phương trình cân bằng tổng quát, vì vậy cần nghiên cứu đầy đủ động hoá học. Các thông số trong phương trình động hoá học thường mô tả một đối tượng cụ thể, do đó trước khi nghiên cứu cần xác định phạm vi ứng dụng để chọn mô hình chính xác.

Để kết quả nghiên cứu có ý nghĩa thực tiễn cần chọn thiết bị phù hợp với thực tế sản xuất (như có cùng phạm vi hoạt động, bảo đảm chế độ công nghệ: áp suất, nhiệt độ và nồng độ). Ngoài ra cần phân biệt những trường hợp có và không có ảnh hưởng của quá trình chuyển khối và truyền nhiệt. Trong trường hợp phức tạp người ta thường dùng các đại lượng hiệu quả, tức là sử dụng động học thực đo được qua thực nghiệm và coi tất cả các yếu tố ảnh hưởng chưa biết đều chứa trong đại lượng hiệu quả. Như sự chuyển khối trong mao quản của xúc tác, thì hệ số khuếch tán D đo được là đại lượng hiệu quả.

4.3.1. Thực nghiệm động hoá học

Về nguyên tắc, người ta có thể sử dụng các kiểu thiết bị khác nhau để nghiên cứu động hoá học. Nhưng trong thực tế cần chọn kiểu thiết bị đặc trưng theo các tiêu chuẩn:

- Bảo đảm ổn định điều kiện thí nghiệm (T, p và C_j);
- Có khả năng đo độc lập từng yếu tố, trực tiếp;
- Có khả năng đo trực tiếp vận tốc phản ứng;
- Kết quả đo được diễn biến theo một quy luật đã chọn; dễ dàng xử lý và thiết lập phương trình động hoá học;
- Có khả năng đo đồng thời được nhiều điểm.

Kiểu thiết bị được chọn bảo đảm đặc trưng cho loại:

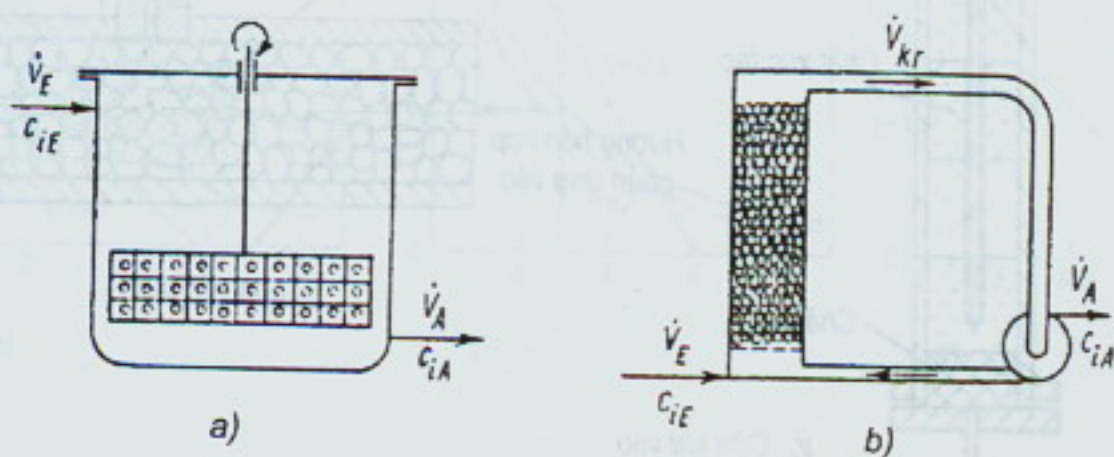
a/ Đẩy lý tưởng;

b/ Khuấy lý tưởng.

Thiết bị đẩy lý tưởng và khuấy lý tưởng là đặc trưng chủ yếu của dòng chất lỏng chuyển động. Loại bình khuấy lý tưởng làm đồng nhất các thông số trạng thái. Trong không gian thiết bị các thông số trạng thái luôn là hằng (như nhiệt độ, áp suất và nồng độ). Do đó giá trị của vận tốc phản ứng cũng không phụ thuộc vào không gian. Phương trình động hoá học được biểu thị dạng đơn giản.

$$\frac{(VC_j)_A - (VC_j)_E}{v_j V} = r(T, p, C_j) \quad (4.36)$$

Như vậy lượng vật chất được tạo ra (hoặc bị tiêu hao) bằng hiệu số lượng vật liệu khi vào và ra khỏi thiết bị qua dòng đối lưu. Vận dụng phương trình (4.36) vận tốc phản ứng được đo gián tiếp qua nồng độ. Mặt khác do dùng cánh khuấy cơ học nên không thích nghi với những phản ứng xúc tác rắn (hình 4.3a).

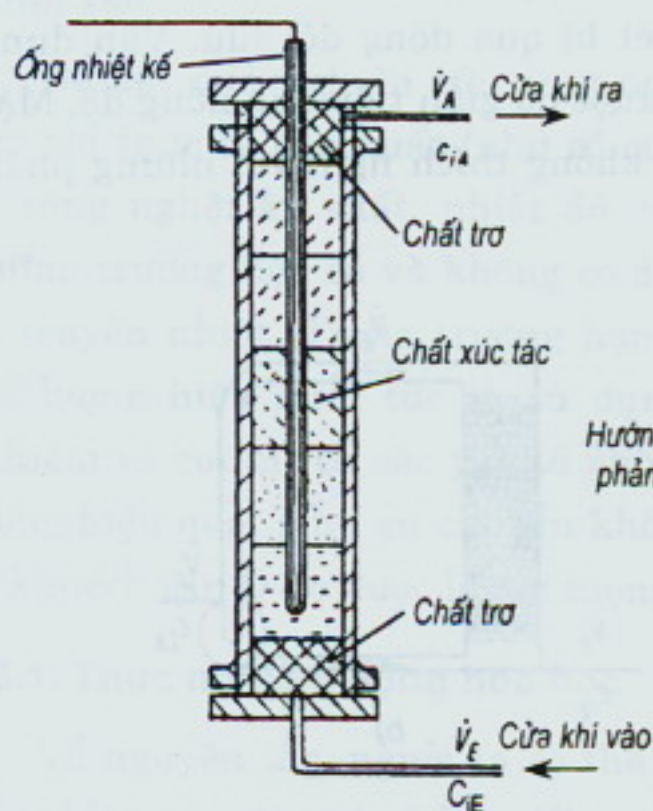


Hình 4.3. Thiết bị có khuấy đảo:

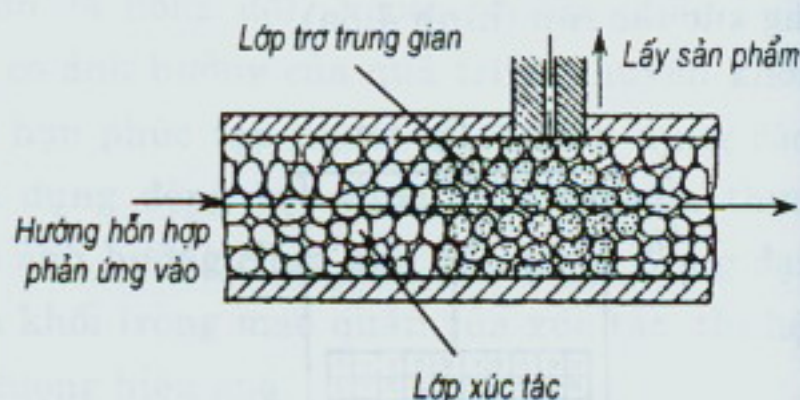
a) thiết bị có cánh khuấy cơ khí; b) thiết bị có bơm tuần hoàn

Hình 4.3a thể hiện thiết bị khuấy lý tưởng, trong đó xúc tác được bố trí ở các ô của cánh khuấy, do đó tiêu tốn năng lượng nhiều để làm quay cánh khuấy và tạo không gian chết lớn (vì $V_{tbj} / V_{xt} \gg 1$).

Hình 4.3b thể hiện sự khuấy trộn nhờ dòng tuần hoàn. Trong trường hợp này khả năng thấm ướt của xúc tác lớn hơn, không gian chết bé, năng lượng tiêu tốn cho bơm tuần hoàn bé. Hai dạng thiết bị đã nêu đều có khả năng làm việc liên tục hoặc gián đoạn. Ngoài loại thiết bị có khuấy trộn còn loại thiết bị dạng tháp làm việc theo nguyên tắc đẩy lý tưởng, như tháp đệm xúc tác. Hỗn hợp phản ứng chảy qua là dòng khí (hoặc lỏng). Tháp làm việc liên tục và hỗn hợp phản ứng qua một lần, nên cần bảo đảm thời gian lưu (thời gian phản ứng) của hỗn hợp phản ứng trong tháp. Muốn vậy cần điều chỉnh hoặc lưu lượng dòng chảy hoặc lượng xúc tác (không gian phản ứng) hoặc cả hai (hình 4.4). Trong thực tế người ta luôn cho lớp xúc tác cố định và thay vào đó là bố trí nhiều cửa tháo sản phẩm. Mặt khác, để khi tháo sản phẩm không ảnh hưởng đến điều kiện làm việc (gây nhiễu ở cửa tháo sản phẩm) người ta đổ một lớp đệm đỡ thay xúc tác ở tại cửa ra. Ngoài ra ở các cửa lấy mẫu, do lượng sản phẩm được lấy ra không đáng kể (rất ít) nên cũng không làm ảnh hưởng đến chế độ dòng chảy.



Hình 4.4. Tháp phản ứng dị thể khí rắn



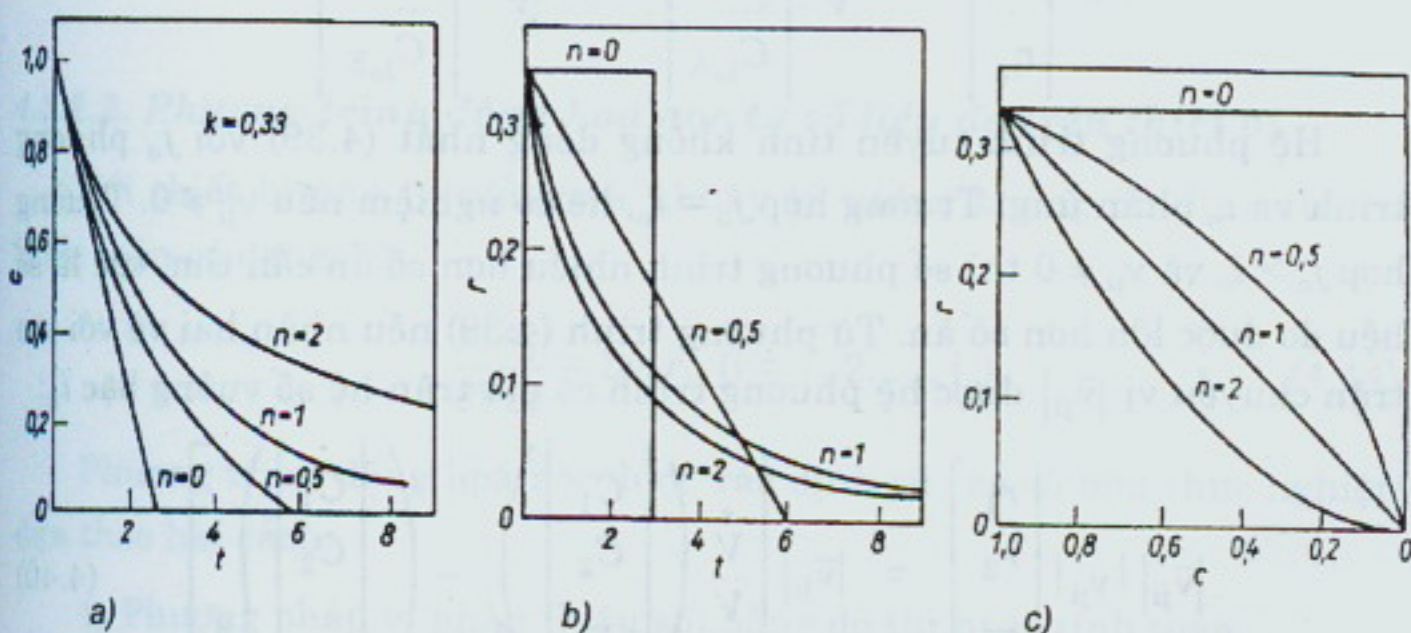
Hình 4.5. Cửa lấy mẫu ở tháp phản ứng dị thể

Phương trình động hoá học viết tổng quát cho thiết bị loại tháp:

$$-w \frac{dC}{dl} = k.C^n \quad (4.37)$$

Trong mô hình động hoá học chứa các thông số (hằng số vận tốc phản ứng, bậc phản ứng, năng lượng hoạt hoá) được xác định bằng thực nghiệm. Cần đo $C_j = f(t)$; $r = f(t)$ và $r = f(C_j)$. Dạng đồ thị của các hàm thực nghiệm được biểu thị như hình 4.6 trên thiết bị khuấy lý tưởng gián đoạn đẳng nhiệt. Hình 4.6a biểu thị quan hệ $C = f(t)$ với bậc phản ứng khác nhau. Đường cong ở hình 4.6b là kết quả vi phân theo thời gian từ hình a, bằng cách lấy tiếp tuyến của đường cong ở thời gian khác nhau. Kết hợp giá trị đo và tính ở hình a và b ta có đồ thị hình 4.6c.

Việc tiến hành thực nghiệm trên thiết bị khuấy lý tưởng có ưu điểm là đo từng điểm một mà không cần đo hiệu số nồng độ, vì thường các phản ứng có độ chuyển hoá nhỏ nên không hình thành gradient nồng độ và nhiệt độ trong không gian phản ứng. Tuy nhiên để đảm bảo những điều kiện vừa nêu cần khống chế lưu lượng vào bé, có khả năng khuấy trộn lớn. Vì vậy, nếu sử dụng hệ có tuần hoàn thì lượng tuần hoàn phải rất lớn, có thể gấp 50 lần lượng vào, khi đó đòi hỏi phải điều chỉnh bơm đúng yêu cầu, nên gặp khó khăn.



Hình 4.6. Đồ thị biểu diễn kết quả thực nghiệm trong thiết bị đẳng nhiệt:

a) $C = f(t)$; b) $r = f(t)$; c) $r = f(C)$

4.3.2. Xác định phương trình động hoá học từ thực nghiệm

Phương trình động hoá học được xác định từ số liệu đo trên thiết bị khuấy lý tưởng và đẩy lý tưởng.

4.3.2.1. Phương trình động hoá học từ số liệu đo trên thiết bị khuấy lý tưởng đẳng nhiệt

Mục tiêu của thí nghiệm động hoá học là để xác định phương trình động hoá học dùng vào phương trình cân bằng tổng quát. Phương pháp tốt nhất là đo được trực tiếp vận tốc phản ứng và những đại lượng ảnh hưởng đến nó. Điều này có thể thực hiện được với thiết bị là bình khuấy lý tưởng ổn định (cho hỗn hợp phản ứng đồng thể) hoặc trong thiết bị tuần hoàn (cho phản ứng dị thể xúc tác). Vận tốc phản ứng được xác định từ giá trị nồng độ đo được.

Phương trình cân bằng vật liệu trong bình khuấy ổn định:

$$V \left(\frac{dC_j}{dt} \right) = \left(\frac{dn_j}{dt} \right) = \dot{V} C_j - \dot{V}_E C_{jE} \quad (4.38)$$

Viết dưới dạng ma trận cho j cấu tử và i phản ứng:

$$|v_{ji}| \begin{vmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \dots \\ r_{i_0} \end{vmatrix} = \frac{\dot{V}}{V} \begin{vmatrix} C_{1A} \\ C_{2A} \\ \dots \\ C_{j_0A} \end{vmatrix} - \frac{\dot{V}_E}{V} \begin{vmatrix} C_{1E} \\ C_{2E} \\ \dots \\ C_{j_0E} \end{vmatrix} \quad (4.39)$$

Hệ phương trình tuyến tính không đồng nhất (4.39) với j_0 phương trình và i_0 phản ứng. Trường hợp $j_0 = i_0$, hệ có nghiệm nếu $v_{ji} \neq 0$. Trường hợp $j_0 > i_0$ và $v_{ji} \neq 0$ thì số phương trình nhiều hơn số ẩn cần tìm, tức là số liệu đo được lớn hơn số ẩn. Từ phương trình (4.39) nếu nhân hai vế với ma trận chuyển vị $|\bar{v}_{ji}|$ được hệ phương trình có ma trận hệ số vuông bậc i_0 :

$$|\bar{v}_{ji}| |v_{ji}| \begin{vmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \dots \\ r_{i_0} \end{vmatrix} = |\bar{v}_{ji}| \left[\frac{\dot{V}}{V} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{j_0} \end{pmatrix}_A - \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{j_0} \end{pmatrix}_E \right] \quad (4.40)$$

Trường hợp $j_0 < i_0$, thì số liệu đo được nhỏ hơn số ẩn cần tìm, vì vậy không thể xác định hết tất cả r_i . Do trong điều kiện ổn định rất khó khăn, vì phải bảo đảm thời gian lâu. Do đó tiến hành thực nghiệm trong

điều kiện ổn định sẽ không kinh tế, mặc dầu mô hình toán có đơn giản hơn. Mô hình toán trong trạng thái ổn định của thiết bị khuấy lý tưởng có dạng:

$$0 = [v_{ji}] [r_i] + \frac{1}{\bar{t}} ([C_{jE}] - [C_j]) \quad (4.41)$$

với $\bar{t}$ - thời gian lưu trung bình.

Trong điều kiện không ổn định phương trình (4.41) có thêm biến thời gian, tức là:

$$\frac{d[C_j]}{dt} = [v_{ji}] [r_i] + \frac{1}{\bar{t}} ([C_{jE}] - [C_j]) \quad (4.42)$$

Thừa số $d[C_j]/dt$ thể hiện sự biến đổi của nồng độ theo thời gian, được coi là giá trị hiệu chỉnh của điều kiện ổn định để tính vận tốc phản ứng:

$$-[v_{ji}] [r_i] = -\frac{d[C_j]}{dt} + \frac{1}{\bar{t}} ([C_{jE}] - [C_j]) \quad (4.43)$$

Giá trị của $d[C_j]/dt$ được tính theo phương pháp đồ thị hay phương pháp hiệu số (phương pháp vi phân) từ số liệu thực nghiệm nhưng sai số không vượt quá 1%, tức:

$$\frac{\frac{d[C_j]/dt}{\frac{1}{\bar{t}} ([C_j] - C_{jE})}} \approx 1\%$$

4.3.2.2. Phương trình động hoá học từ số liệu đo trên thiết bị

Với thiết bị đẩy lý tưởng và khuấy lý tưởng không ổn định thì mô hình toán có dạng:

$$\frac{\partial^2 n_j}{\partial V \partial t} = \Sigma v_{ji} r_i, \quad (i = 1, 2, \dots, i_o) \quad (4.44)$$

Phương trình động hoá học được xác định từ các số liệu thực nghiệm dựa theo hai cách:

- 1) Phương pháp vi phân (hiệu số) bằng đồ thị hoặc tính toán.
- 2) Phương pháp tích phân.

4.3.2.2.1. Phương pháp vi phân (hiệu số)

Đối với thiết bị khuấy lý tưởng không ổn định ta có phương trình:

$$\frac{dC_j}{dt} = \sum_i v_{ji} r_i \quad (4.45)$$

và cho thiết bị đầy lý tưởng thì:

$$\frac{dC_j}{dx} = \sum_i v_{ji} r_i \quad (4.46)$$

Hai phương trình có dạng hoàn toàn giống nhau, chỉ khác theo quan hệ phụ thuộc thời gian và không gian. Vì vậy phương pháp xử lý hoàn toàn giống nhau, nếu biết được số liệu thực nghiệm $C = f(t)$ hoặc $C = f(x)$. Cụ thể có mô hình:

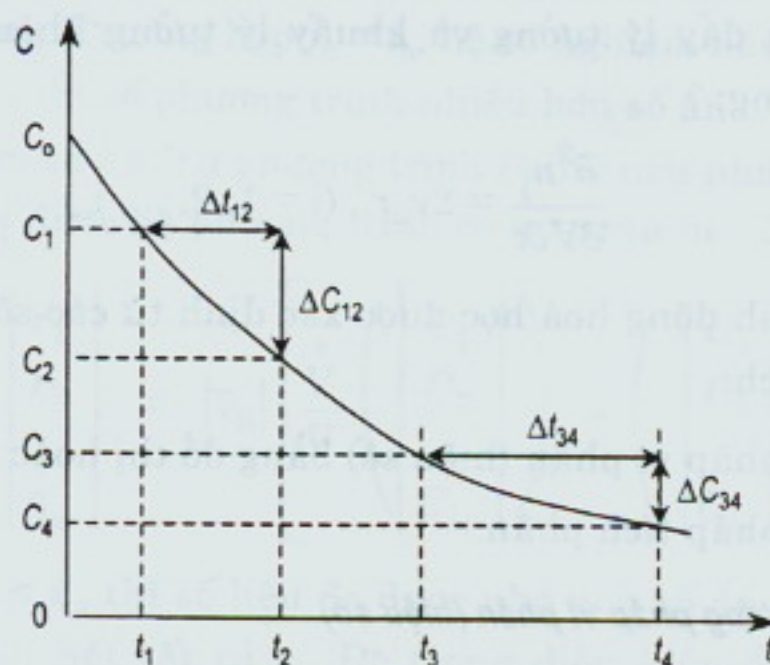
$$-\frac{dC_j}{dt} = k \cdot C_j^{n_j} \quad (4.47)$$

Trong khoảng hẹp, phương trình (4.47) có thể viết:

$$\frac{\Delta C_j}{\Delta t} = k \cdot C_j^{n_j} \quad (4.48)$$

Xét hai điểm 1, 2 có: $\Delta C_j = C_{j1} - C_{j2}$ và $\Delta t = t_2 - t_1$. Chọn khoảng cách giữa 1 và 2 không được phép quá bé để tránh sai số khi đo, nhưng cũng không được lớn vì sẽ có sự sai lệch giữa vi phân và hiệu số. Giá trị trung bình thường là trung bình vi phân, song vì chưa biết chính xác dạng của phương trình động hoá học, nên chấp nhận giá trị trung bình hình học: $C_{j,1-2} = \sqrt{C_{j1} C_{j2}}$.

Phương pháp hiệu số biểu diễn trên đồ thị quan hệ $C = f(t)$.



Hình 4.7. Phương pháp hiệu số trên đồ thị quan hệ $C = f(t)$

Vận dụng phương trình (4.48) để xác định bậc phản ứng n từ số liệu thực nghiệm trên thiết bị khuấy lý tưởng đẳng nhiệt gián đoạn:

$$\begin{aligned}\frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} &= -k C_{12}^n = -k(C_1 C_2)^{n/2} \\ \frac{C_3 - C_4}{t_3 - t_4} &= -k C_{34}^n = -k(C_3 C_4)^{n/2}\end{aligned}\quad (4.49)$$

Lập thương số của hai phương trình ta có:

$$\frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} \cdot \frac{t_3 - t_4}{C_3 - C_4} = \left(\frac{C_1 C_2}{C_3 C_4} \right)^{n/2} \quad (4.50)$$

Rút ra:

$$n = \frac{2 \lg \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \cdot \frac{t_3 - t_4}{t_1 - t_2} \right)}{\lg \frac{C_1 C_2}{C_3 C_4}} \quad (4.51)$$

Nếu chọn hai khoảng thời gian đo giống nhau sẽ được công thức tính n đơn giản hơn:

$$n = 2 \frac{\lg \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4} \right)}{\lg \frac{C_1 C_2}{C_3 C_4}} \quad (4.52)$$

Theo phương pháp hiệu số có thể gặp sai số bởi quan hệ giữa vi phân, hiệu số và trung bình vi phân với trung bình hình học. Qua phân tích kết quả cho thấy:

- Trong khoảng thời gian rất bé có thể chấp nhận chính xác giá trị trung bình hình học và giá trị trung bình vi phân. Khi đó sai số hệ thống rất nhỏ, song sai số ngẫu nhiên qua giá trị đo lớn. Nếu phương trình động hoá học có dạng $-r_{12} = \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2}$ có sai số, thì sai số được tính theo

Định luật lan truyền là:

$$(\Delta r)^2 = \left(\frac{dr}{dC_1} \right)^2 (\Delta C_1)^2 + \left(\frac{dr}{dC_2} \right)^2 (\Delta C_2)^2 + \left(\frac{dr}{dt_1} \right)^2 (\Delta t_1)^2 + \left(\frac{dr}{dt_2} \right)^2 (\Delta t_2)^2 \quad (4.53)$$

Từ sai số đo có được của C_1 , C_2 , t_1 và t_2 tính được sai số của r :

$$\Delta r = r \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{(\Delta C_1)^2}{(C_1 - C_2)^2} + \frac{(\Delta t_1)^2}{(t_1 - t_2)^2}} \quad (4.54)$$

Nếu $\Delta C_1 = \Delta C_2$ và $\Delta t_1 = \Delta t_2$.

Trong trường hợp bỏ qua sai số thời gian (vì quá nhỏ so với sai số nồng độ) ta có:

$$\frac{\Delta r}{r} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{(\Delta C_1)^2}{(C_1 - C_2)^2}} = \frac{\Delta C_1}{C_1 - C_2} \sqrt{2} \quad (4.55)$$

Qua phương trình (4.55) cho thấy, sai số của r tỷ lệ nghịch với khoảng nồng độ ($C_1 - C_2$). Khoảng nồng độ càng lớn sai số ngẫu nhiên càng bé, nhưng gặp phải sai số hệ thống lớn. Nếu chọn khoảng nồng độ lớn hơn sai số đo của nó 10 lần, thì sai số của vận tốc phản ứng tính được 14%.

- Các trường hợp hạn chế sai số hệ thống:

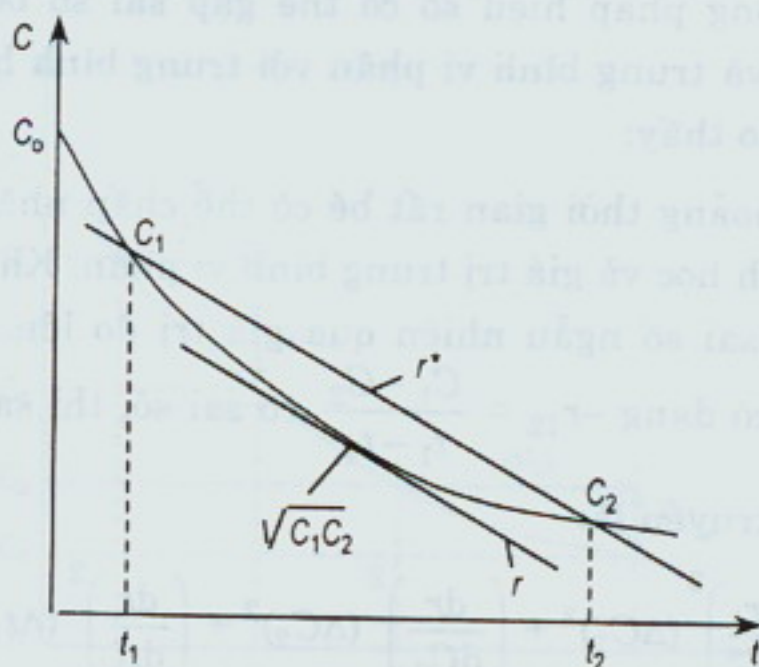
Vận tốc phản ứng được tính theo công thức:

$$r_{12}^* = \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = -k(C_1 C_2)^{n/2}$$

Trong khi vận tốc phản ứng thực có dạng:

$$r_{12} = \frac{dC}{dt} = -k(C_1 C_2)^{n/2}$$

Chính là tiếp tuyến trên đường cong hình 4.8:



Hình 4.8. Đánh giá sai số theo phương pháp hiệu số

Qua tính toán cho thấy, nếu tỷ số $\frac{r^*}{r}$ ở các khoảng cách đều giống nhau, tức $\frac{r_{12}^*}{r_{12}} = \frac{r_{34}^*}{r_{34}} = \dots$ thì sai số hệ thống sẽ không tồn tại.

Thay giá trị của r^* và r theo quan hệ trên thì:

$$\frac{C_2 - C_1}{t_1 - t_2} \cdot \frac{1}{k(C_1 C_2)^{n/2}} = \frac{C_4 - C_3}{t_3 - t_4} \cdot \frac{1}{k(C_3 C_4)^{n/2}} \quad (4.56)$$

Mặt khác nghiệm tích phân của phương trình (4.47) có dạng trong khoảng 1,2 và 3,4 là:

$$\begin{aligned} t_2 - t_1 &= \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{C_1^{n-1} - C_2^{n-1}}{C_1^{n-1} C_2^{n-1}}, \quad (n \neq 1) \\ t_3 - t_4 &= \frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{C_3^{n-1} - C_4^{n-1}}{C_3^{n-1} C_4^{n-1}} \end{aligned} \quad (4.57)$$

Thay vào phương trình (4.56) có:

$$\frac{(C_2 - C_1)(C_1 C_2)^{(n/2)-1}}{(C_2^{n-1} - C_1^{n-1})} = \frac{(C_4 - C_3)(C_3 C_4)^{(n/2)-1}}{(C_4^{n-1} - C_3^{n-1})} \quad (4.58)$$

Quan hệ (4.58) đúng khi:

1) $n = 2$, thay $n = 2$ ta có:

$$\frac{(C_2 - C_1)(C_1 C_2)^0}{(C_2 - C_1)} = \frac{(C_4 - C_3)(C_3 C_4)^0}{(C_4 - C_3)} \equiv 1$$

2) Có quan hệ $\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_3}{C_4}$, ngoại lệ $C_1 = C_3$ và $C_2 = C_4$, thay quan hệ

trên vào phương trình (4.58) thoả mãn:

$$\frac{\left(1 - \frac{C_1}{C_2}\right) \cdot \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^{\frac{n}{2}-1}}{1 - \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^{n-1}} = \frac{\left(1 - \frac{C_3}{C_4}\right) \cdot \left(\frac{C_3}{C_4}\right)^{\frac{n}{2}-1}}{1 - \left(\frac{C_3}{C_4}\right)^{n-1}} = \frac{\left(1 - \frac{C_1}{C_2}\right) \cdot \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^{\frac{n}{2}-1}}{1 - \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^{n-1}}$$

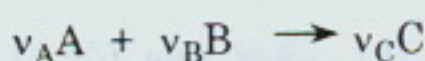
Như vậy bằng phương pháp hiệu số để khảo sát phương trình động hoá học (4.47) sẽ không có sai số hệ thống, khi có bậc phản ứng $n = 2$ hoặc có quan hệ $C_1/C_2 = C_3/C_4$. Trong thực tế phương trình động hoá học

có dạng khác nhau, ví dụ $r = -k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2}$. Trong trường hợp như vậy người ta tìm cách đưa về dạng của phương trình (4.47), theo các cách sau:

1) Bảo đảm một trong hai nồng độ là hằng trong quá trình phản ứng, bằng cách:

- Thêm liên tục lượng cho C_1 hoặc C_2 (nếu chọn C_1 hoặc C_2 là hằng số) để bù lại lượng đã chuyển hoá;
- Cho quá lượng C_1 hoặc C_2 .

Giả sử có phản ứng:



Lượng chuyển hoá của các cấu tử được tính:

$$\begin{vmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{vmatrix} \Delta\lambda = \begin{vmatrix} \Delta n_A \\ \Delta n_B \\ \Delta n_C \end{vmatrix}, \text{ vì } v_A = v_B = -1 \text{ và } v_C = 1$$

hoặc
$$\Delta\lambda = \frac{\Delta n_A}{-1} = \frac{\Delta n_B}{-1} = \frac{\Delta n_C}{1}$$

Quan hệ giữa hai cấu tử A và B:

$$n_B = \frac{v_B n_A}{v_A} + \left(n_{B0} - n_{A0} \frac{v_B}{v_A} \right) \quad (4.59)$$

Ví dụ $n_{A0} = \frac{v_A}{v_B}$ và $n_{B0} = 100$, thì có:

$$n_B = \frac{v_B}{v_A} n_A + 99 \quad (4.60)$$

Trong quá trình chuyển hoá n_A có thể giảm đến 0, thì n_B giảm từ 100 đến 99, tức là giảm 1%. Vì vậy, mức độ giảm của B so với A quá nhỏ, nên coi như hằng số. Khi đó phương trình vận tốc được biểu diễn theo dạng của phương trình (4.47):

$$\frac{dC_A}{dt} = (v_A C_B^{n_B} k) C_A^{n_A} = k^* C_A^{n_A}$$

2) Có quan hệ $n_{A0} = \frac{v_A}{v_B} n_{B0}$

Từ (4.59) lượng cấu tử B được tính: $n_B = \frac{v_B}{v_A} n_A$.

Phương trình động hoá học cũng có dạng (4.47).

$$r = k \left(\frac{v_B}{v_A} C_A \right)^{n_B} \cdot C_A^{n_A} = k \left(\frac{v_B}{v_A} \right)^{n_B} \cdot C_A^{n_A + n_B} = k^{**} C_A^n$$

Bậc phản ứng được xác định theo phương pháp hiệu số trên cơ sở các số liệu thực nghiệm. Nhược điểm của phương pháp này là thay quan hệ vi phân bằng quan hệ hiệu số, nên có sai số lớn. Để có kết quả tốt hơn người ta có thể sử dụng phương pháp tích phân.

4.3.2.2.2. Phương pháp tích phân

Bảng 4.1 đưa ra kết quả tích phân của phương trình động hoá học. Như vậy, phương pháp tích phân sẽ dựa vào nghiệm tích phân của phương trình động hoá học ở dạng vi phân rồi tiến hành thực nghiệm để xác định các thông số của mô hình, như hằng số vận tốc phản ứng, bậc phản ứng. Tuy nhiên, phương pháp này chỉ có thể tiến hành cho những phương trình đơn giản, giải được với dạng chung:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (4.61)$$

Theo mô hình (4.61) có thể tiến hành theo hai cách:

- Cho trước bậc phản ứng. Tiến hành thực nghiệm để so sánh. Phương trình (4.61) có nghiệm tích phân:

$$t - t_o = \frac{1}{k(n-1)C_o^{n-1}} \cdot \left[\left(\frac{C_o}{C} \right)^{n-1} - 1 \right], \quad n \neq 1 \quad (4.62)$$

và
$$t - t_o = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{C_o}{C} \right), \quad n = 1 \quad (4.63)$$

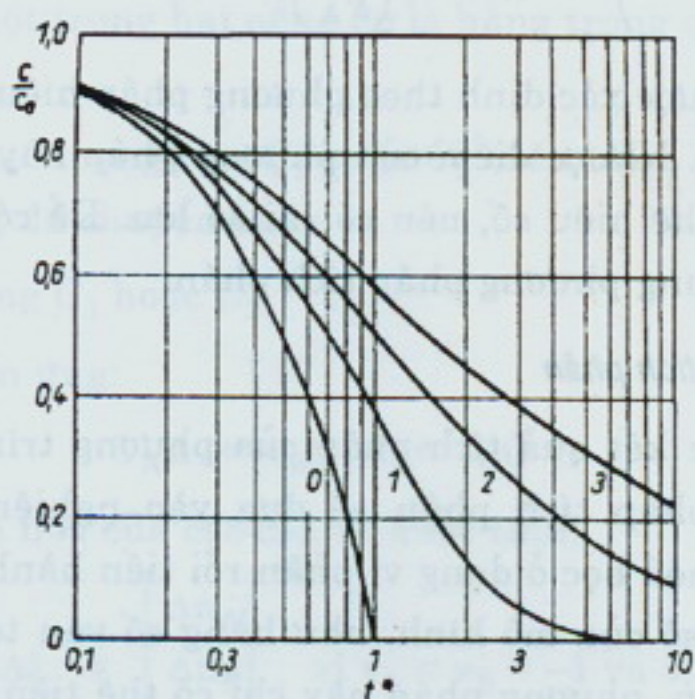
Biểu diễn quan hệ nồng độ thời gian của phương trình (4.62) và (4.63) trên đồ thị giá trị n khác nhau (k bất kỳ), rồi so sánh với đường thực nghiệm. Cụ thể là lấy logarit phương trình (4.62) và (4.63) được:

$$\lg(t - t_o) = -\lg[(n-1)kC_o^{n-1}] + \lg \left[\left(\frac{C_o}{C} \right)^{n-1} - 1 \right], \quad n \neq 1$$

$$\lg(t - t_o) = -\lg k + \lg \ln \left(\frac{C_o}{C} \right), \quad n = 1 \quad (4.64)$$

Các thừa số trong phương trình (4.64) phụ thuộc vào k và phụ

thuộc vào (C/C_0) . Lập quan hệ phụ thuộc tuyến tính giữa C/C_0 với $\lg(t - t_0)$ ta nhận được các đường cong, như hình 4.9.



Hình 4.9. Xác định bậc phản ứng bằng phương pháp đồ thị: $c = f(t)$
 $(t^* = t.k.C_0^{n-1})$

Mỗi đường cong tương ứng với một bậc phản ứng. Trường hợp hằng số vận tốc và nồng độ đầu thay đổi, mặc dầu có cùng bậc phản ứng thì đường cong sẽ xô dịch ngang, nhưng dạng không thay đổi. Để so sánh với thực nghiệm tiến hành các bước:

- 1) Thực nghiệm trên thiết bị khuấy lý tưởng gián đoạn đẳng nhiệt theo quan hệ $C = f(t)$.
- 2) Vẽ đồ thị C/C_0 là hàm của $\lg(t - t_0)$ theo cùng đơn vị đo như hình 4.9.
- 3) So sánh các đường cong lý thuyết và thực nghiệm sẽ xác định được bậc phản ứng.

Khi biết bậc phản ứng sẽ tính được hằng số vận tốc phản ứng k theo công thức (4.62) hoặc (4.63).

- Sử dụng thời gian đặc trưng, tức là vận dụng kết quả tính từ công thức (4.62) ở các khoảng thời gian khác nhau. Cụ thể là trong khoảng thời gian t_1, t_2 có:

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{k(n-1)C_0^{n-1}} \cdot \left[\left(\frac{C_1}{C_2} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (4.65)$$

và trong khoảng thời gian t_3, t_4 :

$$t_4 - t_3 = \frac{1}{k(n-1)C_0^{n-1}} \cdot \left[\left(\frac{C_3}{C_4} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (4.66)$$

Lập tỷ số giữa phương trình (4.65) và (4.66) được:

$$\frac{t_2 - t_1}{t_4 - t_3} = \left(\frac{C_3}{C_1} \right)^{n-1} \cdot \frac{\left(\frac{C_1}{C_2} \right)^{n-1} - 1}{\left(\frac{C_3}{C_4} \right)^{n-1} - 1} \quad (4.67)$$

Từ quan hệ (4.67) để xác định n giả thiết $\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_3}{C_4}$, tức là: $\frac{t_2 - t_1}{t_4 - t_3} =$

$\left(\frac{C_3}{C_1} \right)^{n-1}$. Vậy n được tính theo công thức:

$$n = \frac{\lg \frac{t_2 - t_1}{t_4 - t_3}}{\lg \frac{C_3}{C_4}} + 1 \quad (4.68)$$

Phương pháp tích phân được tiến hành theo cách đồ thị hoặc thời gian đặc trưng đều cho kết quả như nhau, nên tùy trường hợp cụ thể mà vận dụng. Trường hợp phương trình động hoá học có dạng $r = -k C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots$ thì phải đưa về dạng $r = -k C^n$ trước khi tiến hành xác định n .

4.3.3. Xác định năng lượng hoạt hoá và hằng số vận tốc

Hằng số vận tốc phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ theo quan hệ của Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.69)$$

trong đó: A - hằng số va đập (biểu diễn số lần va đập của các phân tử tham gia phản ứng;

$e^{-\frac{E}{RT}}$ - thành phần phân tử có đủ năng lượng cần thiết để phản ứng;

E - năng lượng hoạt hoá;

R - hằng số khí.

Nếu biết được k_1 và k_2 ở nhiệt độ T_1, T_2 sẽ tính được năng lượng hoạt hoá E .

Từ quan hệ: $k_1 = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}}$ và $k_2 = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_2}}$

Rút ra:
$$E = R \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \quad (4.70)$$

Hình 4.10 là biểu đồ dùng để xác định E khi biết k và T . Hằng số vận tốc k và bậc phản ứng được xác định bằng thực nghiệm như đã được trình bày ở trên. Trường hợp k và n chưa biết, người ta có thể xác định E trực tiếp từ vận tốc phản ứng:

$$r = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(C) \quad (4.71)$$

Tiến hành thực nghiệm xác định vận tốc phản ứng ở nhiệt độ khác nhau, cụ thể đo r_1, r_2 tương ứng T_1, T_2 có:

$$r_1 = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} \cdot f(C) \quad \text{và} \quad r_2 = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_2}} \cdot f(C)$$

Thay $r = \frac{dC}{dt}$ và lấy tích phân được:

$$J_1 = \int_{t(C_0)}^{t(C_1)} e^{-\frac{E}{RT_1(t)}} dt = \frac{1}{A} \int_{C_0}^{C_1} \frac{dC}{f(C)} \quad (4.72)$$

$$J_2 = \int_{t(C_0)}^{t(C_2)} e^{-\frac{E}{RT_2(t)}} dt = \frac{1}{A} \int_{C_0}^{C_2} \frac{dC}{f(C)} \quad (4.73)$$

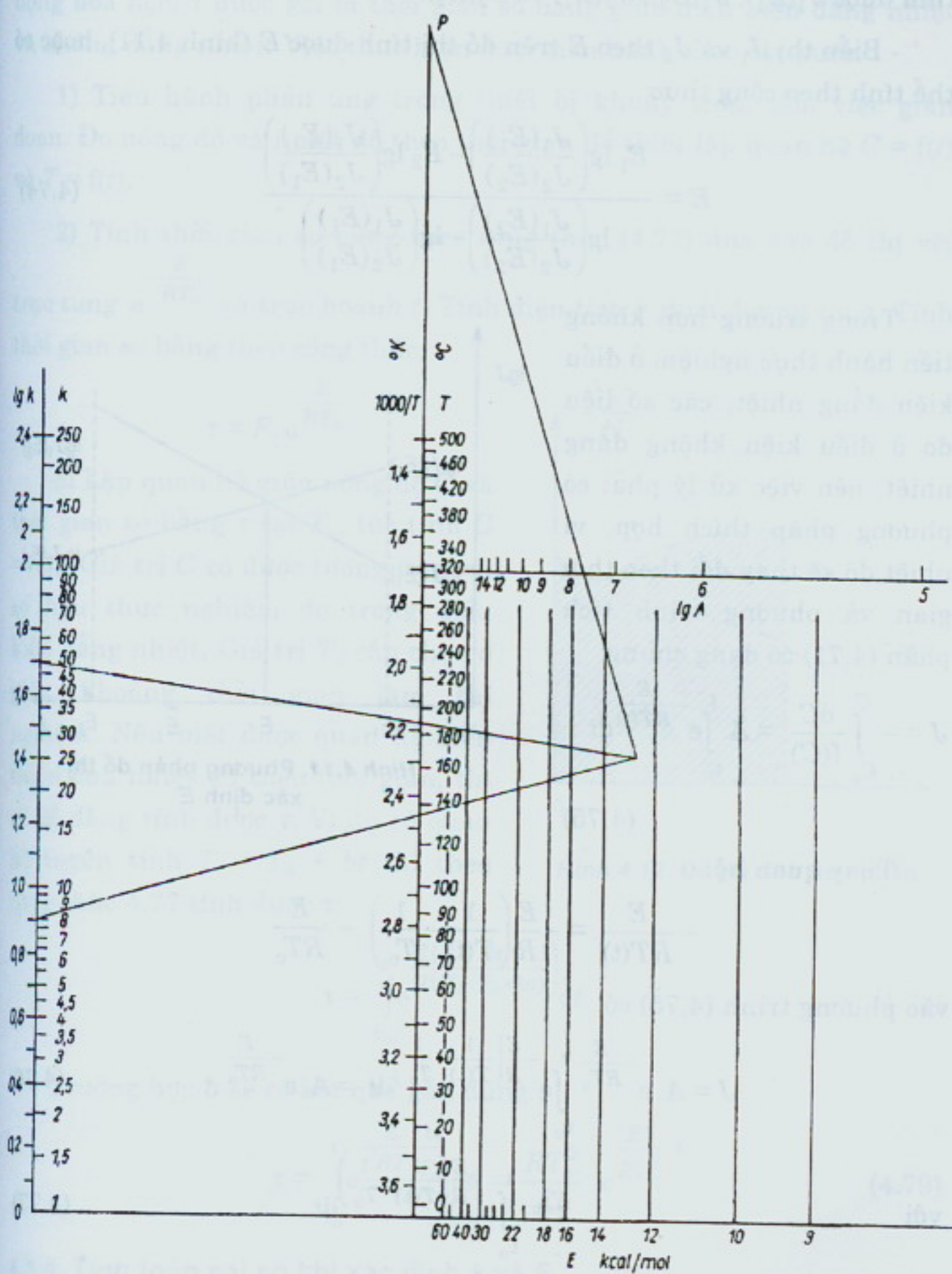
Chọn nồng độ $C_1 = C_2$, thì vế phải của phương trình (4.72) và (4.73) giống nhau, nên:

$$J_1 - J_2 = \int_{t(C_0)}^{t(C_1)} e^{-\frac{E}{RT_1}} dt - \int_{t(C_0)}^{t(C_2)} e^{-\frac{E}{RT_2}} dt \equiv 0$$

Có nghĩa nếu biết được T_1 và T_2 thì ta tính được E .

Vậy các bước tính toán có thể tiến hành như sau:

- Chọn giá trị E bất kỳ (gần đúng với số liệu thật);
- Về hai phía của E chọn E_1 và E_2 ;



Hình 4.10. Biểu đồ xác định năng lượng hoạt hoá và bằng số va chạm

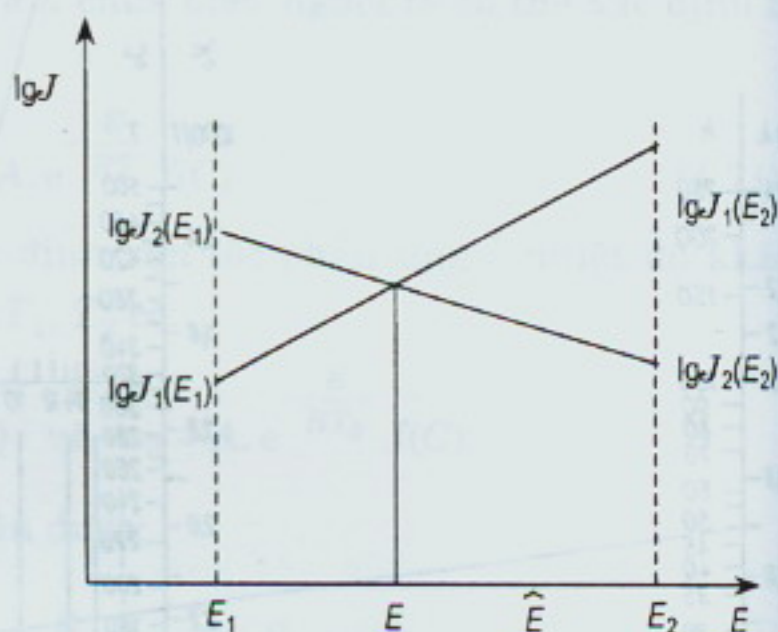
- Từ giá trị E_1 và E_2 vừa chọn, dựa vào công thức (4.72) và (4.73) tính được $J_1(E_1)$, $J_1(E_2)$, $J_2(E_1)$ và $J_2(E_2)$.

- Biểu thị J_1 và J_2 theo E trên đồ thị tính được E (hình 4.11), hoặc có thể tính theo công thức:

$$E = \frac{E_1 \lg \left(\frac{J_1(E_1)}{J_2(E_2)} \right) - E_2 \lg \left(\frac{J_1(E_1)}{J_2(E_1)} \right)}{\lg \left(\frac{J_1(E_2)}{J_2(E_2)} \right) - \lg \left(\frac{J_1(E_1)}{J_2(E_1)} \right)} \quad (4.74)$$

Trong trường hợp không tiến hành thực nghiệm ở điều kiện đẳng nhiệt, các số liệu đo ở điều kiện không đẳng nhiệt, nên việc xử lý phải có phương pháp thích hợp, vì nhiệt độ sẽ thay đổi theo thời gian và phương trình tích phân (4.71) có dạng chung:

$$J = - \int_{C_0}^C \frac{dC}{f(C)} = A \int_{t_0}^t e^{-\frac{E}{RT(t)}} dt \quad (4.75)$$



Hình 4.11. Phương pháp đồ thị xác định E

Thay quan hệ:

$$-\frac{E}{RT(t)} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{E}{RT_0}$$

vào phương trình (4.75) có:

$$J = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_0}} \int_{t_0}^t e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_0} \right)} dt = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_0}} \cdot \tau \quad (4.76)$$

với
$$\tau = \int_{t_0}^t e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_0} \right)} dt \quad (4.77)$$

Trường hợp $T = T_0$ ở $t_0 = 0$, thì τ là thời gian để đạt được độ chuyển hoá bằng độ chuyển hoá tại nhiệt độ T_0 ở điều kiện đẳng nhiệt. Vì vậy, $C = f(\tau)$ tương ứng với sự biến thiên của nồng độ theo thời gian t ở nhiệt

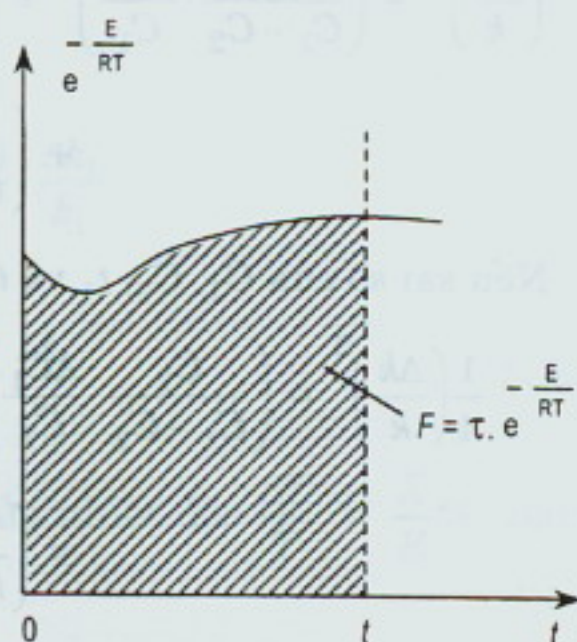
độ T_0 , nên được sử dụng để xác định các thông số trong phương trình động hoá học. τ được gọi là thời gian so bằng giữa điều kiện đẳng nhiệt và không đẳng nhiệt. Việc thực hiện được tiến hành theo các bước:

1) Tiến hành phản ứng trong thiết bị khuấy trộn, làm việc gián đoạn. Đo nồng độ và nhiệt độ theo thời gian để thiết lập quan hệ $C = f(t)$ và $T = f(t)$.

2) Tính thời gian so bằng theo công thức (4.77) dựa vào đồ thị với trục tung $e^{-\frac{E}{RT_0}}$ và trục hoành t . Tính diện tích F dưới đường cong. Tính thời gian so bằng theo công thức:

$$\tau = F \cdot e^{\frac{E}{RT_0}}$$

3) Lập quan hệ giữa nồng độ C và thời gian so bằng τ tại T_0 , tức tính $C = f(\tau)$. Giá trị C có được tương ứng với số liệu thực nghiệm đo trong điều kiện đẳng nhiệt. Giá trị T_0 cần chọn ở giữa khoảng thời gian làm thí nghiệm. Nếu biết được quan hệ biến thiên của nhiệt độ theo thời gian, thì sẽ dễ dàng tính được τ . Ví dụ có quan hệ tuyến tính $T = T_0 + bt$ thì theo công thức 4.77 tính được τ :



Hình 4.12. Đồ thị tính tích phân

$$\tau = \int_{t_0}^t e^{\frac{E}{R} \left(\frac{bt}{T_0(T_0 + bt)} \right)} dt \quad (4.78)$$

Trường hợp b sẽ có kết quả gần đúng:

$$\tau = \int_{t_0}^t e^{-\frac{E}{RT} \cdot \frac{bt}{T_0^2}} dt = \frac{RT_0^2}{Eb} \cdot e^{-\frac{Eb}{RT_0^2} \cdot t} \quad (4.79)$$

4.3.4. Tính toán sai số khi xác định k và E

Những số liệu đo để tính k và E có sai số ngẫu nhiên, nên kết quả tính k và E cũng có sai số. Dựa vào định luật lan truyền để tính sai số của k và E khi biết sai số đo.

Ví dụ: Tính k theo phương pháp hiệu số trong phương trình $r = kC^n$, $n = 2$ có kết quả:

$$k = \frac{C_1 - C_2}{(t_2 - t_1) \cdot C_1 \cdot C_2}$$

Sai số của k theo định luật lan truyền được tính:

$$(\Delta k)^2 = \left(\frac{\partial k}{\partial C_1} \Delta C_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial C_2} \Delta C_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial t_1} \Delta t_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial t_2} \Delta t_2 \right)^2 \quad (4.80)$$

Sai số tương đối khi chia hai vế cho k^2 :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta k}{k} \right)^2 &= \left(\frac{C_2}{C_1 - C_2} \cdot \frac{\Delta C_1}{C_1} \right)^2 + \left(\frac{C_1}{C_1 - C_2} \cdot \frac{\Delta C_2}{C_2} \right)^2 + \\ &+ \left(\frac{t_2}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\Delta t_1}{t_1} \right)^2 + \left(\frac{t_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\Delta t_2}{t_2} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.81)$$

Nếu sai số của C_1 , C_2 , t_1 và t_2 có cùng tác động đến sai số của k , thì:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta k}{k} \right)^2 &= \left(\frac{C_2}{C_1 - C_2} \cdot \frac{\Delta C_1}{C_1} \right)^2 = \left(\frac{C_1}{C_1 - C_2} \cdot \frac{\Delta C_2}{C_2} \right)^2 = \\ &= \left(\frac{t_2}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\Delta t_1}{t_1} \right)^2 = \left(\frac{t_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\Delta t_2}{t_2} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.82)$$

Cụ thể cần xác định k với sai số khống chế $X\%$, thì:

- Khi đo C phải bảo đảm sai số là:

$$\frac{\Delta C}{C} = \left(\frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\max}} \right) \cdot \frac{X}{2} \%$$

- Khi đo t cần sai số:

$$\frac{\Delta t}{t} = \left(\frac{t_{\max} - t_{\min}}{t_{\max}} \right) \cdot \frac{X}{2} \%$$

Tương tự có thể tính sai số của E từ phương trình:

$$E = R \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \quad (4.83)$$

Phương trình tính sai số:

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 = \left(\frac{1}{\ln \frac{k_1}{k_2}} \cdot \frac{\Delta k_1}{k_1}\right)^2 + \left(\frac{1}{\ln \frac{k_1}{k_2}} \cdot \frac{\Delta k_2}{k_2}\right)^2 + \left(\frac{T_2}{T_1 - T_2} \cdot \frac{\Delta T_1}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{T_1}{T_1 - T_2} \cdot \frac{\Delta T_2}{T_2}\right)^2 \quad (4.84)$$

Nếu tác động của sai số k và T đến E như nhau, thì:

$$\frac{\Delta k_1}{k_1} \cdot \frac{1}{\ln \frac{k_1}{k_2}} \approx \frac{T_2}{T_1 - T_2} \cdot \frac{\Delta T_1}{T_1}$$

Sai số của nhiệt độ được tính theo k :

$$\frac{\Delta T_1}{T_1} = \frac{(T_1 - T_2)}{\ln \frac{k_1}{k_2} T_2} \cdot \frac{\Delta k_1}{k_1}$$

hoặc

$$\frac{\Delta T_1}{T_1} = \frac{RT_1}{E} \cdot \frac{\Delta k_1}{k_1} \quad (4.85)$$

Cụ thể lấy $T = 500^\circ\text{K}$ thì có sai số của nhiệt độ: $\frac{\Delta T}{T} = \frac{X}{E}\%$. Sai số của E được tính khi biết T_1 và T_2 :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \cdot \frac{2X}{E}\% \quad (4.86)$$

Ví dụ: Cho phản ứng bậc 2. Cần tiến hành thí nghiệm để xác định các hằng số trong phương trình động hoá học. Biết rằng, khi đo nồng độ có sai số 1% và $\frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\max}} = \frac{1}{2}$.

Vậy khi tính k có sai số là 4%.

Nếu tiến hành thực nghiệm ở $T_1 = 520^\circ\text{K}$ và $T_2 = 500^\circ\text{K}$ thì sai số tương đối của E là 10% (khi $E = 20 \text{ kJ/mol}$).

Việc xác định sai số của k và E qua số liệu thực nghiệm chỉ cho phép ta đánh giá kết quả khi tính E và k , mà không liên quan đến cơ chế của phản ứng.

4.4. ĐỘNG HOÁ HỌC CỦA HỆ DỊ THỂ RẮN - LỎNG

Phản ứng rắn - lỏng là phản ứng trong đó chất lỏng tiếp xúc trực tiếp và phản ứng với chất rắn để tạo thành sản phẩm. Cơ chế của phản ứng rắn - lỏng có dạng:

$A \text{ (lỏng)} + bB \text{ (rắn)} \rightarrow \text{sản phẩm của phản ứng (dạng rắn hoặc lỏng)}$

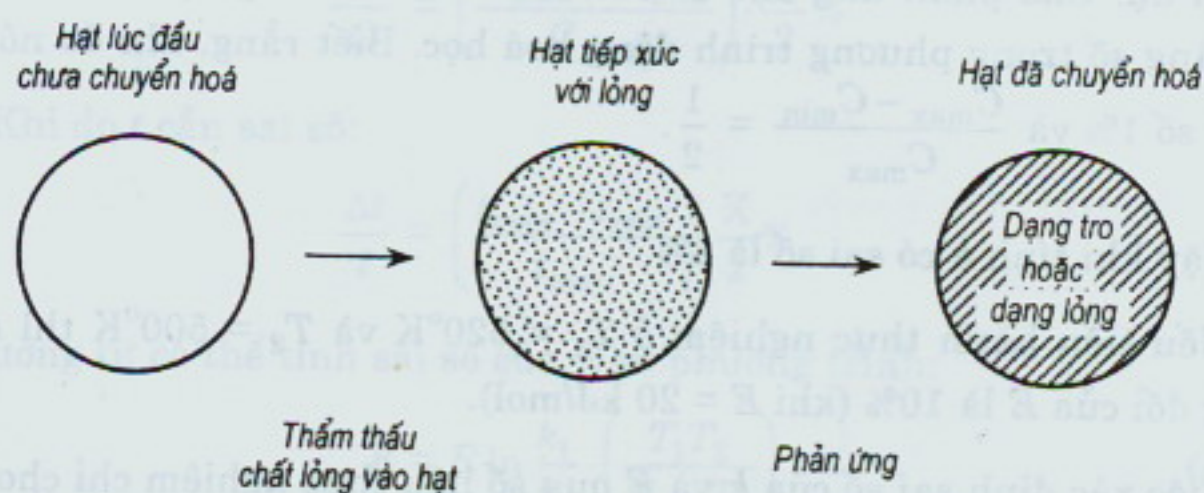
Các hạt rắn có thể không thay đổi kích thước trong quá trình phản ứng, nếu chúng chứa nhiều tạp chất hoặc hình thành một lớp sản phẩm cứng bao quanh hạt rắn. Kích thước các hạt này có thể nhỏ đi trong quá trình phản ứng khi sản phẩm của phản ứng tạo thành ở dạng tro xốp hoặc dạng lỏng tách ra khỏi hạt rắn.

Theo Levenspiel, đối với phản ứng rắn - lỏng không xúc tác có hai dạng mô hình là:

- Mô hình chuyển hoá đồng thời UCM (Uniform Conversion Model).
- Mô hình chuyển hoá từ ngoài vào làm cho nhân hạt thu hẹp dần SCM (Shrinking Core Model).

4.4.1. Mô hình chuyển hoá đồng thời UCM

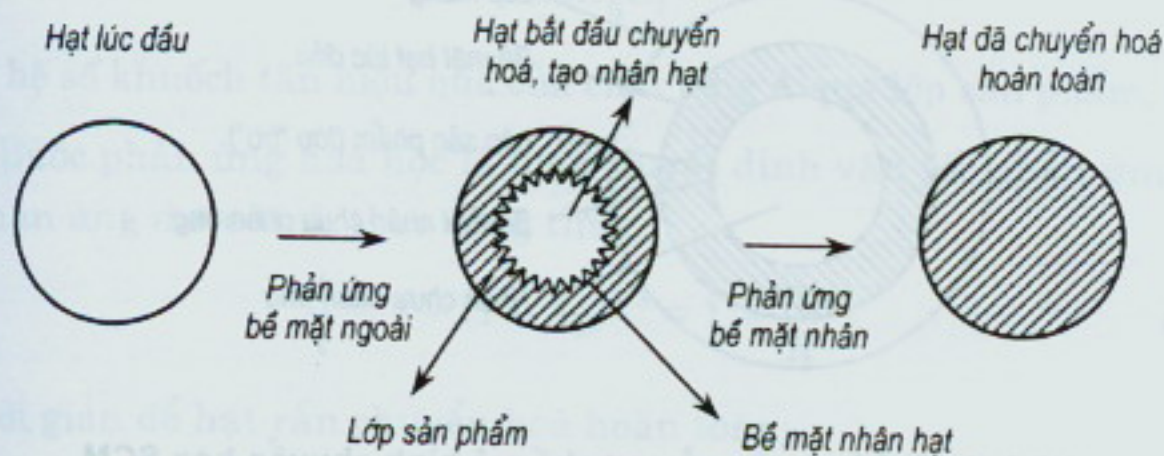
Mô hình UCM dựa trên giả thiết là chất phản ứng lỏng thẩm thấu và phản ứng đồng thời trong toàn bộ hạt rắn. Vận tốc phản ứng tại các vị trí khác nhau trong hạt có thể khác nhau, song toàn bộ chất rắn được chuyển hoá liên tục. Có thể biểu hiện mô hình chuyển hoá UCM như hình 4.13.



Hình 4.13. Mô hình chuyển hoá đồng thời UCM

4.4.2. Mô hình thu hẹp nhân hạt SCM

Theo mô hình này, lúc đầu phản ứng xảy ra ở bề mặt ngoài của hạt để tạo thành một lớp sản phẩm bao quanh nhân hạt chưa phản ứng. Bề mặt của nhân tiếp tục được phản ứng, lớp sản phẩm dày dần và nhân hạt thu hẹp dần, đến một lúc nào đó toàn bộ hạt được phản ứng hoàn toàn và không còn nhân nữa. Mô hình chuyển hoá SCM có thể minh hoạ như hình 4.14.



Hình 4.14. Mô hình thu hẹp nhân hạt SCM

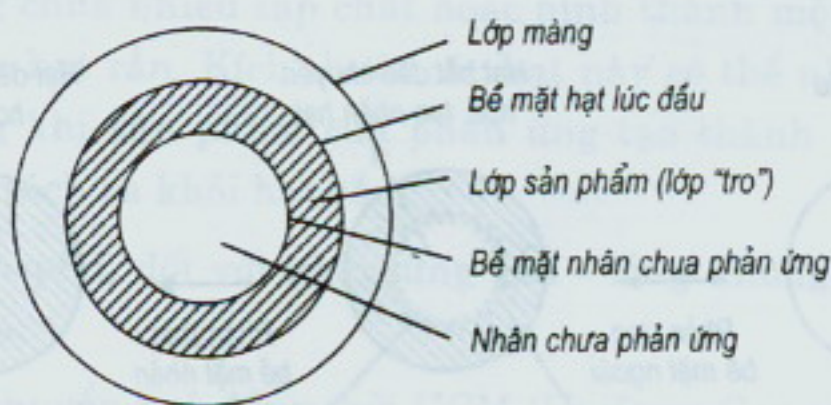
So với thực tế, trong nhiều trường hợp, mô hình thu hẹp nhân hạt phù hợp hơn. Mô hình chuyển hoá đồng thời chỉ xảy ra với hạt có độ xốp lớn và phản ứng rất chậm.

Cơ chế của mô hình chuyển hoá thu hẹp nhân hạt gồm năm bước nối tiếp nhau; đó là:

- Chất phản ứng lỏng khuếch tán từ dòng lỏng chảy qua lớp màng bao quanh hạt rắn vào bề mặt hạt rắn và phản ứng tạo thành lớp sản phẩm bao quanh nhân hạt.
- Chất phản ứng lỏng thấm thấu qua lớp sản phẩm phản ứng, còn gọi là lớp "tro", tới bề mặt của nhân hạt chưa phản ứng để tiếp tục phản ứng.
- Phản ứng hoá học xảy ra giữa chất lỏng và rắn trên bề mặt của nhân hạt chưa phản ứng.
- Sản phẩm phản ứng khuếch tán trở ra phía dòng lỏng qua lớp "tro".
- Sản phẩm phản ứng khuếch tán qua lớp màng vào dòng chất lỏng.

Các bước này xảy ra nối tiếp nhau và có trở lực khác nhau. Do vậy bước nào xảy ra chậm nhất sẽ quyết định vận tốc của cả quá trình và bước đó được gọi là bước khống chế vận tốc.

Trong thực tế, có nhiều trường hợp một số bước không tồn tại. Ví dụ như nếu sản phẩm phản ứng không ở dạng lỏng hoặc phản ứng tạo ra sản phẩm linh động (không tồn tại lớp "tro") dễ dàng vận chuyển vào dòng lỏng thì trở lực bước 4 và 5 có thể coi không đáng kể, tức là bỏ qua bước 4 và 5 trong cơ chế của phản ứng. Hình 4.15 mô tả các bước của mô hình chuyển hoá SCM.



Hình 4.15. Các bước của cơ chế mô hình chuyển hóa SCM

Với giả thiết hạt rắn dạng cầu, dựa trên giả thiết của mô hình chuyển hoá SCM có thể đưa ra các mô hình cụ thể cho các bước để tính hiệu suất phân huỷ A_B của chất rắn:

$$A_B = \frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_0}{R} \right)^3 \quad (4.87)$$

trong đó: A - hiệu suất phân huỷ của chất rắn B sau thời gian t (s);

t - thời gian để đạt được hiệu suất phân huỷ A_B , thời gian phản ứng, s;

τ - thời gian để hạt rắn chuyển hoá hoàn toàn, s;

r_0 - bán kính nhân của hạt chưa phản ứng sau thời gian t , m;

R - bán kính của hạt rắn ban đầu, m.

Thời gian để hạt rắn chuyển hoá hoàn toàn được tính theo công thức:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_1 C_1} \quad (4.88)$$

trong đó: ρ_B - khối lượng riêng tính theo mol của chất rắn B, mol/m³;

k_1 - hệ số chuyển khối qua màng lỏng, m/s;

C_1 - nồng độ mol của chất lỏng A, mol/m³;

b - hệ số tỷ trọng trong phản ứng của chất rắn B.

2) Bước khuếch tán qua lớp sản phẩm là bước khống chế vận tốc, hiệu suất phản ứng được tính theo công thức:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - A_B)^{2/3} + 2(1 - A_B) = 1 - 3\left(\frac{r_o}{R}\right)^2 - 2\left(\frac{r_o}{R}\right)^3 \quad (4.89)$$

Thời gian để hạt rắn chuyển hoá hoàn toàn:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_q C_1} \quad (4.90)$$

với D_q - hệ số khuếch tán hiệu quả của chất lỏng A qua lớp sản phẩm, m/s.

3) Bước phản ứng hoá học là bước quyết định vận tốc phản ứng, hiệu suất phản ứng được tính theo công thức:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - A_B)^{1/3} = 1 - \frac{r_o}{R} \quad (4.91)$$

Thời gian để hạt rắn chuyển hoá hoàn toàn:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_1 C_1^n} \quad (4.92)$$

trong đó: k - hằng số vận tốc phản ứng tính cho một đơn vị diện tích bề mặt, m/s;

n - bậc phản ứng đối với chất lỏng A.

4.4.3. Phương pháp nhận biết bước khống chế vận tốc phản ứng

Để có thể nhận biết được bước khống chế vận tốc phản ứng của cơ chế phản ứng rắn - lỏng không xúc tác Levenspiel đã đưa ra các phương pháp sau:

1) Xem xét sự tồn tại của lớp sản phẩm rắn

Trở lực khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn thường lớn hơn nhiều so với trở lực khuếch tán qua màng lỏng. Vì vậy, nếu có tồn tại lớp sản phẩm rắn thì trở lực khuếch tán qua màng lỏng có thể bỏ qua.

2) Dựa vào quan hệ giữa độ chuyển hoá với thời gian phản ứng

Để xem bước khống chế của vận tốc phản ứng là do quá trình khuếch tán hay phản ứng hoá học ta tiến hành thực nghiệm tìm quan hệ phụ thuộc giữa hiệu suất (độ chuyển hoá) và thời gian phản ứng, rồi so sánh với các mô hình đặc trưng cho các bước qua đồ thị, cụ thể:

$$1 - 3(1 - A_B)^{2/3} + 2(1 - A_B) = f(t) \quad (4.93)$$

và
$$1 - (1 - A_B)^{1/3} = f(t) \quad (4.94)$$

Mô hình nào trùng với đường thực nghiệm sẽ tương hợp. Qua đó ta xác định được bước khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn (mô hình 4.93) hoặc bước phản ứng hoá học (mô hình 4.94) là bước khống chế vận tốc phản ứng.

3) Xem xét ảnh hưởng của nhiệt độ

Phản ứng hoá học thường phụ thuộc vào nhiệt độ nhiều hơn so với quá trình khuếch tán. Do đó thông qua ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng ta có thể dự đoán giai đoạn nào có bước quyết định vận tốc phản ứng.

4) Dựa vào ảnh hưởng của kích thước hạt

Trên cơ sở các phương trình động học (4.87), (4.89) và (4.91) Levenspiel có kết luận:

- Nếu thời gian để đạt hiệu suất phản ứng A_B tỷ lệ bậc 1,5 ÷ 2 với bán kính ban đầu của hạt rắn, thì bước khuếch tán qua lớp màng lỏng quyết định vận tốc phản ứng.

- Nếu thời gian để đạt hiệu suất phản ứng A_B tỷ lệ bậc 2 với bán kính ban đầu của hạt rắn, thì bước khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn sẽ quyết định vận tốc phản ứng.

- Nếu thời gian để đạt hiệu suất phản ứng A_B tỷ lệ bậc 1 với bán kính ban đầu của hạt rắn, thì bước phản ứng hoá học là bước quyết định vận tốc phản ứng.

4.5. PHẢN ỨNG DỊ THỂ KHÍ - LỎNG

Ở phản ứng dị thể khí - lỏng, chất phản ứng khí chuyển hoá cùng với chất phản ứng lỏng hoặc với chất phản ứng tan trong lỏng. Phản ứng hệ khí - lỏng còn gọi là quá trình hấp thụ hoá học. Quá trình xảy ra thường có kèm xúc tác, là chất được giữ trong pha lỏng tạo thành vùng phản ứng. Trong trường hợp này, phản ứng được tiến hành theo bốn bước là:

- Chất khí tham gia phản ứng được vận chuyển vào bề mặt phân pha.
- Hoà tan chất khí vào lỏng và vận chuyển vào vùng phản ứng.

- Tiến hành phản ứng hoá học.
- Sản phẩm phản ứng ra khỏi vùng phản ứng.

Quá trình trao đổi chất giữa khí và lỏng được mô tả bởi nhiều mô hình khác nhau, như mô hình theo lý thuyết màng, hoặc mô hình theo thuyết khuếch tán phân tử. Theo lý thuyết màng quá trình chuyển chất được thực hiện qua khuếch tán hoặc thẩm thấu (dòng dẫn).

Dựa vào vận tốc chuyển hoá, phản ứng khí lỏng được phân theo 3 nhóm:

- Phản ứng chậm.
- Phản ứng nhanh.
- Phản ứng tức thời.

Ở phản ứng chậm người ta phân biệt miền khuếch tán và miền phản ứng. Ở phản ứng nhanh và tức thời thì sự vận chuyển chất luôn là bước quyết định vận tốc, nên trở lực ở pha khí hầu như rất nhỏ, và sự hoà tan của khí vào lỏng có ảnh hưởng lớn đến quá trình. Ở phản ứng chậm và nhanh sự chuyển hoá xảy ra trong nhân của pha lỏng cho đến khi đạt cân bằng. Trong khi đó ở phản ứng tức thời hoặc phản ứng ở bề mặt giới hạn chỉ có bề mặt giới hạn hoặc màng chất lỏng mới tham gia phản ứng; Có nghĩa là phản ứng xảy ra rất nhanh hoặc khí không hoà tan được trong lỏng. Theo lý thuyết màng thì phản ứng nhanh bị ngăn cản bởi chiều dày lớp màng.

Các dạng đặc trưng của phản ứng dị thể khí - lỏng được tổng hợp ở bảng 4.2.

Những phản ứng thường gặp của hệ khí - lỏng gồm:

- Clo hoá của hydrocarbon, như phản ứng do axetylen với FeCl_3 , clo hoá benzen với FeCl_3 hoặc quá trình quang hoá.
- Oxy hoá của hydrocarbon, như phản ứng oxy hoá của *n*-parafin, xyclohexan và chất thơm alkyl với các muối Co và Mo.
- Hydrat hoá của axetylen tạo thành axetaldehyt với HgSO_4 .
- Quá trình rửa khí.
- Alkyl hoá của benzen, như phản ứng etylbenzen với AlCl_3 .

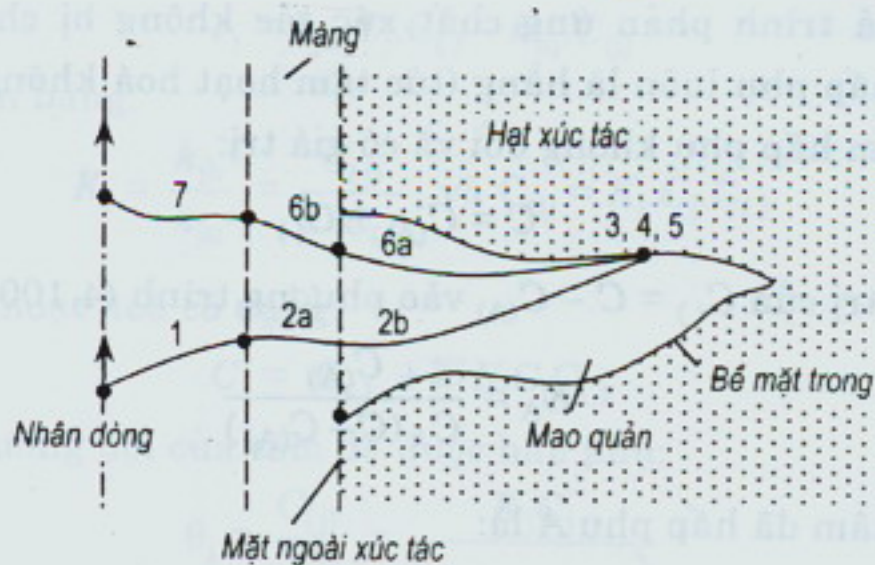
Bảng 4.2. Biến thiên nồng độ của các pha

Biến thiên nồng độ	Các nhóm	Đặc trưng, tính chất
		Chất lỏng không hoà tan trong khí. Phản ứng chỉ xảy ra trong lỏng
	Phản ứng chậm vùng động học	Vận tốc hấp thụ hoá học chỉ phụ thuộc vào động hoá học, không phụ thuộc vào sự vận chuyển chất.
	Phản ứng chậm vùng khuếch tán	Vận tốc hấp thụ hoá học chỉ phụ thuộc vào sự vận chuyển chất, không phụ thuộc vào động hoá học
	Phản ứng nhanh	Vận tốc hấp thụ hoá học phụ thuộc vào sự vận chuyển chất và động hoá học. Sự vận chuyển tăng lên qua động hoá học
	Phản ứng tức thời	Vận tốc hấp thụ hoá học chỉ phụ thuộc vào sự vận chuyển chất và nồng độ của chất lỏng. Sự vận chuyển tăng lên qua động hoá học
	Phản ứng ở bề mặt giới hạn	Vận tốc hấp thụ hoá học được xác định qua sự vận chuyển chất từ pha khí

4.6. PHẢN ỨNG DỊ THỂ XÚC TÁC KHÍ - RẮN

Trong không gian phản ứng, hạt xúc tác được bao phủ bởi hỗn hợp phản ứng khí. Cấu tử tham gia phản ứng khí vận chuyển từ dòng chảy đến bề mặt ngoài hạt xúc tác đối lưu hoặc khuếch tán (bước 1 và 2a trên hình 4.16), qua lớp màng vào các mao quản qua khuếch tán (bước 2a và 2b). Ở bề mặt trong các mao quản của hạt xảy ra quá trình chuyển hoá giữa các cấu tử tham gia phản ứng tạo thành sản phẩm phản ứng. Quá trình này được thực hiện qua hấp phụ, phản ứng và nhả hấp phụ (các bước 3, 4 và 5). Sản phẩm được tạo thành vận chuyển trở về dòng khí (các bước 6a, 6b và 7).

Mô hình cơ chế cho thấy, các bước 3 - 5 đặc trưng phản ứng hoá học (gọi là vùng động học). Các bước khác đặc trưng quá trình khuếch tán (gọi là vùng khuếch tán) hoặc động học hiệu quả.



Hình 4.16. Mô hình cơ chế phản ứng dị thể khí - rắn

4.6.1. Động hoá học của Langmuir

Động hoá học được thiết lập trên cơ sở của thuyết hấp phụ đẳng nhiệt của Langmuir, Hinshelwood và sau đó Hougen, Watson vận dụng và phát triển.

4.6.1.1. Sự cân bằng hấp phụ. Thuyết đẳng nhiệt của Langmuir

Phân tử A được hấp phụ trên bề mặt xúc tác theo cơ chế:



Với ký hiệu () là các tâm hoạt hoá chưa hấp phụ, (A) là những tâm đã hấp phụ A. Phương trình vận tốc phản ứng cho cơ chế (4.95):

$$r_h = k_h \cdot C_A \cdot C_{()} \quad (4.96)$$

Tương tự cơ chế của quá trình nhả:



Có vận tốc phản ứng:

$$r_n = k_n \cdot C_{(A)} \quad (4.98)$$

Vận tốc phản ứng của quá trình hấp phụ và nhả sẽ là:

$$r = r_h - r_n = k_h \cdot C_A \cdot C_{()} - k_n \cdot C_{(A)} \quad (4.99)$$

Nếu quá trình hấp phụ và nhả hấp phụ đạt cân bằng thì $r = 0$ và hằng số cân bằng được tính:

$$K_A = \frac{k_h}{k_n} = \frac{C_{(A)}}{C_A C_{()}} \quad (4.100)$$

Trong quá trình phản ứng chất xúc tác không bị chuyển hoá nên tổng bề mặt hấp phụ luôn là hằng (tức tâm hoạt hoá không thay đổi), do đó nồng độ tâm hấp phụ không đổi và có giá trị:

$$C = C_{(A)} + C_{()} \quad (4.101)$$

Thay giá trị của $C_{()} = C - C_{(A)}$ vào phương trình (4.100) có:

$$K_A = \frac{C_{(A)}}{C_A(C - C_{(A)})} \quad (4.102)$$

Nồng độ tâm đã hấp phụ A là:

$$C_{(A)} = \frac{K_A C C_A}{1 + K_A C_A} \quad (4.103)$$

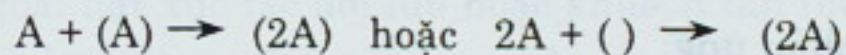
Nồng độ tương đối tâm đã hấp phụ A (quan hệ nồng độ tâm đã hấp phụ A):

$$\theta_A = \frac{C_{(A)}}{C} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (4.104)$$

Phương trình (4.104) đặc trưng cho thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Điều kiện để thiết lập mô hình đẳng nhiệt Langmuir:

1) Các bước hấp phụ và nhả được mô tả bởi cơ chế phản ứng đơn giản (coi bậc phản ứng bằng hệ số tỷ lượng). Điều này chứng tỏ, toàn bộ tâm hoạt hoá có cùng tính chất, như cùng lực hút phân tử, cùng độ lớn (tức bề mặt hấp phụ đồng nhất). Các phân tử đã được hấp phụ không có tác dụng lẫn nhau.

2) Hấp phụ đơn giản, tức mỗi tâm chỉ chứa một cấu tử chất tham gia phản ứng. Vì vậy các cơ chế:



không xảy ra, vì mỗi tâm không thể bão hoà với hai cấu tử.

3) Lượng tâm hoạt hoá không thay đổi (hằng số).

4) Ngoài cấu tử đã được hấp phụ, tâm không hấp phụ cấu tử khác đồng thời. Trong trường hợp có nhiều cấu tử khác loại cùng tham gia phản ứng, thì lượng tâm hoạt hoá sẽ được tính theo công thức:

$$C = C_{()} + \sum C_{(j)} \quad (4.105)$$

Trong trường hợp này vận tốc phản ứng của cấu tử j được tính:

$$r_j = k_{jh} \cdot C_j \cdot C_{()} - k_{nj} \cdot C_{(j)} \quad (4.106)$$

với hằng số cân bằng:

$$K_j = \frac{k_{jh}}{k_{jn}} = \frac{C_{(j)}}{C_j \cdot C_{()}}, \text{ và } C_{(j)} = K_j \cdot C_j \cdot C_{()} \quad (4.107)$$

Tổng tâm hoạt hoá có dạng:

$$C = C_{()} + \sum K_j C_j C_{()} \quad (4.108)$$

Nồng độ tương đối của tâm đã được hấp phụ:

$$\theta_j = \frac{C_{(j)}}{C} = \frac{K_j C_j}{1 + \sum_i K_i C_i} \quad (4.109)$$

4.6.1.2. Phương trình động hoá học phản ứng dạng



Cơ chế của phản ứng dạng $A + B \rightleftharpoons R + S$ được thực hiện theo các bước sau:

1) Sự hấp phụ (hoặc nhả) của cấu tử A: $A + () \rightleftharpoons (A)$

2) Sự hấp phụ (hoặc nhả) của cấu tử B: $B + () \rightleftharpoons (B)$

3) Phản ứng trên bề mặt xúc tác: được chia làm 10 loại biểu diễn ở bảng 4.3; chọn loại 10 trong bảng: $(A) + (B) \rightleftharpoons (R) + (S)$

4) Sự nhả (hoặc hấp phụ) của sản phẩm R: $(R) \rightleftharpoons R + ()$

5) Sự nhả hoặc hấp phụ của sản phẩm S: $(S) \rightleftharpoons S + ()$

Các bước tuần tự tiến hành: Trước tiên các cấu tử tham gia phản ứng A và B được hấp phụ, rồi đến quá trình chuyển hoá trên bề mặt xúc tác do tác dụng tương hỗ giữa các phân tử (A) và (B), cuối cùng sản phẩm được tạo thành R và S được tách khỏi bề mặt hoạt hoá.

Phương trình động hoá học của từng bước như sau:

$$\left. \begin{aligned} 1) \quad r_1 &= k_1(C_A C_{()} - C_{(A)} / K_A) \\ 2) \quad r_2 &= k_2(C_B C_{()} - C_{(B)} / K_B) \\ 3) \quad r_3 &= k_3(C_{(A)} C_{(B)} - C_{(R)} C_{(S)} / K_3) \\ 4) \quad r_4 &= k_4(C_R C_{()} - C_{(R)} / K_R) \\ 5) \quad r_5 &= k_5(C_S C_{()} - C_{(S)} / K_S) \end{aligned} \right\} \quad (4.110)$$

Trong trường hợp bước quyết định vận tốc phản ứng của toàn quá trình là phản ứng bề mặt (bước 3), thì các bước khác sẽ tồn tại trong điều kiện cân bằng, tức $r_1 = r_2 = r_4 = r_5 = 0$. Khi đó ta có:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ở bước: } 1) C_{(A)} = K_A C_A C_{()} \\ 2) C_{(B)} = K_B C_B C_{()} \\ 3) r_3 = k_3 (C_{(A)} C_{(B)} - C_{(R)} C_{(S)} / K_3) \\ 4) C_{(R)} = K_R C_R C_{()} \\ 5) C_{(S)} = K_S C_S C_{()} \end{array} \right\} \quad (4.111)$$

Bảng 4.3. Động hoá học của các bước

Bước phản ứng	Phương trình chuyển hoá	Phương trình động học
Sự hấp phụ (hoặc nhả) của A	$A + () \rightleftharpoons (A)$	$r = k(C_A C_{()} - C_{(A)} / K_A)$
Hấp phụ cùng với phân ly (hoặc nhả cùng với kết hợp) A_2	$A_2 + 2() \rightleftharpoons 2(A)$	$r = k(C_A C_{()}^2 - C_{(A)}^2 / K_A)$
Phản ứng trên bề mặt xúc tác		
Loại I	$(A) \rightleftharpoons R + ()$	$r = k(C_{(A)} - C_R C_{()} / K)$
Loại II	$(A) \rightleftharpoons (R)$	$r = k(C_{(A)} - C_{(R)} / K)$
Loại III	$(A) \rightleftharpoons (R) + S$	$r = k(C_{(A)} - C_{(R)} C_S / K)$
Loại IV	$(A) + () \rightleftharpoons (R) + (S)$	$r = k(C_{(A)} C_{()} - C_{(R)} C_{(S)} / K)$
Loại V	$(A) + B \rightleftharpoons (R)$	$r = k(C_{(A)} C_B - C_{(R)} / K)$
Loại VI	$(A) + B \rightleftharpoons R + ()$	$r = k(C_{(A)} C_B - C_R C_{()} / K)$
Loại VII	$(A) + B \rightleftharpoons (R) + S$	$r = k(C_{(A)} C_B - C_{(R)} C_S / K)$
Loại VIII	$(A) + (B) \rightleftharpoons (R) + 2()$	$r = k(C_{(A)} C_{(B)} - C_{(R)} C_{()}^2 / K)$
Loại IX	$(A) + (B) \rightleftharpoons (R) + ()$	$r = k(C_{(A)} C_{(B)} - C_{(R)} C_{()} / K)$
Loại X	$(A) + (B) \rightleftharpoons (R) + (S)$	$r = k(C_{(A)} C_{(B)} - C_{(R)} C_{(S)} / K)$

Với giả thiết bước quyết định là phản ứng bề mặt, từ (4.111) tính được phương trình động hoá học của phản ứng xúc tác dị thể khí - rắn dạng $A + B \rightleftharpoons R + S$:

$$r = k_3 (K_A C_A C_{()} K_B C_B C_{()} - K_R C_R C_{()} K_S C_S C_{()} / K_3) \quad (4.112)$$

Số lượng tâm hoạt hoá của xúc tác được tính:

$$C = C_{()} + C_{(A)} + C_{(B)} + C_{(R)} + C_{(S)} \quad (4.113)$$

Từ hệ (4.111) rút ra:

$$C = C_{()}(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R + K_S C_S) \quad (4.114)$$

Thay $C_{()}$ vào phương trình động học (4.112) được:

$$r = \frac{k_3 C^2 (K_A C_A K_B C_B - K_R C_R K_S C_S / K_3)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R + K_S C_S)^2} \quad (4.115)$$

Rút gọn ta có:

$$r = \frac{(k_3 K_A K_B C^2)(C_A C_B - C_R C_S / K)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R + K_S C_S)^2} \quad (4.116)$$

với

$$K = \frac{K_A K_B K_3}{K_R K_S}$$

Phương trình động hoá học Langmuir (4.116) được thiết lập trên cơ sở của ba giả thiết sau:

- 1) Hoàn toàn thoả mãn các điều kiện 1, 2, 3 của thuyết đẳng nhiệt Langmuir như đã nêu trên.
- 2) Trong cơ chế chung của phản ứng có một bước quyết định vận tốc phản ứng (bước chậm nhất), còn các bước khác chỉ tồn tại ở trạng thái cân bằng.
- 3) Vận tốc của bước quyết định là vận tốc chung của phản ứng.

4.6.1.3. Sơ đồ của Yang và Hougen

Phương trình động hoá học (4.116) cho phản ứng $A + B \rightleftharpoons R + S$ của hệ xúc tác dị thể khí - rắn được xác định với bước quyết định của phản ứng là phản ứng bề mặt. Nếu phản ứng có cơ chế khác, hoặc bước quyết định của vận tốc phản ứng không phải là phản ứng bề mặt, thì vận tốc phản ứng chung của hệ cũng khác. Theo cách suy diễn trên Hougen và Watson đã tìm ra 100 loại phương trình động hoá học theo thuyết của Langmuir cho một phản ứng. Song Yang và Hougen đều có nhận xét chung là các phương trình được tìm thấy đều có chung các phần đặc trưng của động hoá học, động lực và hấp phụ. Từ nhận xét đó Yang và Hougen đã nêu lên sơ đồ chung cho phương trình động hoá học theo thuyết Langmuir.

$$r = \frac{(\text{Phần đặc trưng động hoá học})(\text{Phần đặc trưng động lực})}{(\text{Phần đặc trưng hấp phụ})}$$

Ví dụ: Phương trình (4.116) có các phần đặc trưng sau:

$(k_3 K_A K_B C^2)$ - phần đặc trưng động hoá học.

$(C_A C_B - C_R C_S / K)$ - phần đặc trưng động lực.

$(1 + K_A C_A + \dots + K_S C_S)$ - phần đặc trưng hấp phụ.

$n = 2$ là số mũ.

Bảng 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 tổng hợp các phần đặc trưng của một số phản ứng.

Bảng 4.4. Phần đặc trưng động lực

Bước quyết định	Phản ứng			
	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
Hấp phụ A	$C_A - C_R / K$	$C_A - C_R C_S / K$	$C_A - C_R / K C_B$	$C_A - C_R C_S / K C_B$
Hấp phụ R	$C_A - C_R / K$	$C_A / C_S - C_R / K$	$C_A C_B - C_R / K$	$C_A C_B / C_S - C_R / K$
Phản ứng bề mặt	$C_A - C_R / K$	$C_A - C_R C_S / K$	$C_A C_B - C_R / K$	$C_A C_B - C_R C_S / K$
Sự va chạm của A (A không bị hấp phụ)			$C_A C_B - C_R / K$	$C_A C_B - C_R C_S / K$
Phản ứng đồng thể	$C_A - C_R / K$	$C_A - C_R C_S / K$	$C_A C_B - C_R / K$	$C_A C_B - C_R C_S / K$

Bảng 4.5. Phần đặc trưng động hoá học

Mỗi biểu thức dưới đây được nhân thêm ΩC , trừ phản ứng đồng thể:

Hấp phụ A là bước quyết định: k_A

Hấp phụ B là bước quyết định: k_B

Sự nhả của R là bước quyết định: $k_B K$

Hấp phụ A cùng với sự phân ly: $(C/2)k_A$

Phản ứng đồng thể: k

Phản ứng bề mặt là bước quyết định:

Phản ứng	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
Không phân ly A	$k_S K_A$	$k_S C K_A$	$k_S C K_A K_B$	$k_S C K_A K_B$
Có phân ly A	$k_S C K_A$	$k_S C K_A$	$k_S C (C - 1) K_A K_B$	$k_S C (C - 1) K_A K_B$
Không hấp phụ B	$k_S K_A$	$k_S C K_A$	$k_S K_A$	$k_S C K_A$
Không hấp phụ B, phân ly A	$k_S C K_A$	$k_S C K_A$	$k_S C K_A$	$k_S C K_A$

Ghi chú: Ω - thừa số tác dụng; C - lượng tâm hoạt hoá.

Bảng 4.6. Phản đặc trưng hấp phụ

Trong biểu thức chung cho đặc trưng hấp phụ ($1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R + K_S C_S$) thừa số tổng ở cột thứ hai được thay thế bởi:

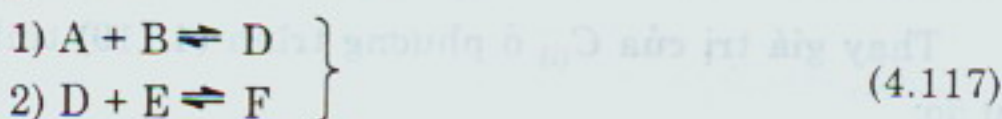
Bước quyết định	Cần thay	Phản ứng			
		$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
Hấp phụ A	$K_A C_A$	$K_A C_R C_S / K$	$K_A C_R C_S / K$	$K_A C_R / K C_B$	$K_A C_R C_S / K C_B$
Hấp phụ B	$K_B C_B$	-	-	$K_B C_R / K C_A$	$K_B C_R C_S / K C_A$
Hấp phụ R	$K_R C_R$	$K K_R C_A$	$K K_R C_A / C_S$	$K K_R C_A C_B$	$K K_R C_A C_B / C_S$
Hấp phụ A cùng với kết hợp A	$K_A C_A$	$(K_A C_R / K)^{0,5}$	$(K_A C_R C_S / K)^{0,5}$	$(K_A C_R / K C_B)^{0,5}$	$(K_A C_R C_S / K C_B)^{0,5}$
Hấp phụ A với phân ly A trong sự cân bằng	$K_A C_A$	$(K_A C_A)^{0,5}$	$(K_A C_A)^{0,5}$	$(K_A C_A)^{0,5}$	$(K_A C_A)^{0,5}$
Không hấp phụ A	$K_A C_A$	0	0	0	0

Bảng 4.7. Giá trị số mũ n

Hấp phụ A bước quyết định, không phân ly	$n = 1$			
Hấp phụ A bước quyết định, có phân ly	$n = 2$			
Hấp phụ R bước quyết định	$n = 1$			
Sự va chạm của A, phản ứng $A + B \rightleftharpoons R$	$n = 1$			
Không phân ly, phản ứng $A + B \rightleftharpoons R + S$	$n = 2$			
Phản ứng đồng thể	$n = 1$			
Phản ứng bề mặt bước quyết định với giá trị n tương ứng:				
Phản ứng	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
A không phân ly	1	2	2	2
A phân ly	2	2	3	3
A phân ly, không hấp phụ B	2	2	2	2
A không phân ly, không hấp phụ B	1	2	1	2

4.6.1.4. Động học của Langmuir cho hệ nhiều phản ứng đồng thời

Ví dụ có phản ứng:



Cơ chế phản ứng (4.117) có hai phản ứng đồng thời xảy ra. Phương trình động hoá học Langmuir cho cơ chế phản ứng (4.117) có thể thực hiện theo các bước:

- a) $A + () \rightleftharpoons (A)$ Cấu tử A được hấp phụ
- b) $(A) + B \rightleftharpoons (D)$ Phản ứng bề mặt lần 1
- c) $(D) + (E) \rightleftharpoons (F) + ()$ Phản ứng bề mặt lần 2
- d) $D + () \rightleftharpoons (D)$ Cấu tử D được hấp phụ
- e) $E + () \rightleftharpoons (E)$ Cấu tử E được hấp phụ
- f) $F + () \rightleftharpoons (F)$ Cấu tử F được hấp phụ.

Giả thiết bước quyết định cho vận tốc phản ứng là phản ứng bề mặt lần 1 và 2, với vận tốc phản ứng:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1(C_{(A)}C_B - C_{(D)} / K_1) \\ r_2 &= k_2(C_{(D)}C_{(E)} - C_{(F)}C_{()} / K_2) \end{aligned} \quad (4.118)$$

Các bước khác của hệ là quá trình hấp phụ xảy ra nhanh chóng và đạt cân bằng nhiệt động. Các hằng số cân bằng được tính:

- Cơ chế a) cấu tử A được hấp phụ:

$$K_A = \frac{C_{(A)}}{C_A C_{()}}, \text{ rút ra } C_{(A)} = K_A C_{()} C_A$$

- Cơ chế d) cấu tử D được hấp phụ:

$$K_D = \frac{C_{(D)}}{C_D C_{()}}, \text{ rút ra } C_{(D)} = K_D C_{()} C_D$$

- Cơ chế e) cấu tử E được hấp phụ:

$$K_E = \frac{C_{(E)}}{C_E C_{()}}, \text{ rút ra } C_{(E)} = K_E C_{()} C_E$$

- Cơ chế f) cấu tử F được hấp phụ:

$$K_F = \frac{C_{(F)}}{C_F C_{()}}, \text{ rút ra } C_{(F)} = K_F C_{()} C_F$$

Số lượng tâm hoạt hoá được tính:

$$C = C_{()} + C_{(A)} + C_{(D)} + C_{(E)} + C_{(F)} \quad (4.119)$$

Thay giá trị của $C_{(i)}$ ở phương trình (4.119) tính được số lượng tâm tự do:

$$C_{()} = \frac{C}{K_A C_A + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + 1}$$

Thay các đại lượng chưa biết vào phương trình (4.118) được:

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \frac{k_1 C (K_A C_A C_B - K_D C_D / K_1)}{(1 + K_A C_A + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F)} \\ r_2 &= \frac{k_2 C^2 (K_D K_E C_D C_E - K_F C_F / K_2)}{(1 + K_A C_A + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F)^2} \end{aligned} \right\} \quad (4.120)$$

Hai phương trình trong hệ (4.120) đều có chung phân đặc trưng hấp phụ, chỉ khác số mũ n . Qua đó cho thấy, ở phản ứng bề mặt lần 1 chỉ cần một miền tâm hoạt hoá, còn ở phản ứng bề mặt lần 2 đòi hỏi có hai miền tâm hoạt hoá.

4.6.2. Động hoá học của Temkin

So với Langmuir động học Temkin có những điểm khác biệt sau:

- 1) Thay bước quyết định của phản ứng bởi nguyên lý Bodenstein, để đơn giản động học của quá trình (dùng cơ chế phản ứng đơn giản).
- 2) Dẫn ra chất trung gian trong cơ chế phản ứng là chất kém bền vững và chỉ tồn tại ở trạng thái cân bằng hấp phụ.
- 3) Chỉ có chất trung gian hoạt hoá mới hấp phụ vào bề mặt hạt xúc tác.
- 4) Các bề mặt xúc tác không đồng nhất, nhiệt hấp phụ của nó giảm dần tỷ lệ nghịch với lượng tâm được hấp phụ theo quan hệ tuyến tính.

Ví dụ: Phản ứng $A + B \rightleftharpoons R + S$, theo Temkin và Kulkova có các cơ chế sau:



Theo cơ chế (4.121) cấu tử J là chất trung gian và duy nhất được hấp phụ vào tâm hoạt hoá. Ở phản ứng thứ nhất cấu tử A phân huỷ thành R và chất trung gian bị hấp phụ J. Ở phản ứng thứ hai cấu tử trung gian J được tách ra và liên kết với cấu tử B tạo thành S và giải phóng khỏi tâm hoạt hoá.

Mặc dầu coi bề mặt xúc tác không đồng nhất, song trước tiên có thể giả thiết xúc tác có bề mặt đồng nhất. Điều này chấp nhận được, nếu các tâm hấp phụ chứa J chỉ thay đổi nhỏ. Phương trình động hoá học của cơ chế (4.121) có dạng:

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= k_1(C_A C_{()} - C_R C_{(J)}/K_1) \\ r_2 &= k_2(C_B C_{(J)} - C_S C_{()}/K_2) \end{aligned} \right\} \quad (4.122)$$

Vận dụng nguyên lý Bodenstein cho chất trung gian được hấp phụ có:

$$\frac{dC_{(J)}}{dt} = r_1 - r_2 = 0 \quad (4.123)$$

Số lượng tâm hoạt hoá được tính:

$$C = C_{()} + C_{(J)} \quad (4.124)$$

Thay $C_{()} = C - C_{(J)}$ và $k'_1 = k_1/K_1$, $k'_2 = k_2/K_2$ vào phương trình trên để xác định $C_{(J)}$ và $C_{()}$ có:

$$k_1 C_A (C - C_{(J)}) - k'_1 C_R C_{(J)} + k'_2 C_S (C - C_{(J)}) - k_2 C_B C_{(J)} = 0$$

Rút ra:

$$\begin{aligned} C_{(J)} &= \frac{C(k_1 C_A + k_2 C_S)}{k_1 C_A + k'_1 C_R + k'_2 C_S + k_2 C_B} \\ C_{()} &= C - C_{(J)} = \frac{C(k'_1 C_R + k_2 C_B)}{k_1 C_A + k'_1 C_R + k'_2 C_S + k_2 C_B} \end{aligned} \quad (4.125)$$

Từ quan hệ (4.123) vận tốc phản ứng chung bằng vận tốc phản ứng của từng bước, tức $r_H = r_1 = r_2$.

Thay giá trị $C_{(J)}$ và $C_{()}$ từ (4.125) vào phương trình vận tốc có:

$$r_H = C \cdot \frac{k_1 k_2 C_A C_B - k'_1 k'_2 C_A C_S}{k_1 C_A + k'_1 C_R + k'_2 C_S + k_2 C_B} \quad (4.126)$$

Trong thực tế bề mặt xúc tác không đồng nhất, năng lượng hoạt hoá của cả hai bước phản ứng phụ thuộc tuyến tính vào tâm hoạt hoá đã được hấp phụ θ :

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E_{10} - V\theta \\ E_2 &= E_{20} - V\theta \end{aligned} \right\} \quad (4.127)$$

Tương tự hằng số cân bằng cũng được biểu thị theo tâm hấp phụ:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= K_{10} \cdot e^{-\frac{V}{RT}\theta} \\ K_2 &= K_{20} \cdot e^{-\frac{V}{RT}\theta} \end{aligned} \right\} \quad (4.128)$$

Theo Brensted hằng số vận tốc phản ứng cũng có thể được biểu thị đúng qua hằng số cân bằng:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= (g_1 K_1^{\alpha_1}) = (g_1 K_{10}^{\alpha_1}) \cdot e^{-\frac{V\alpha_1}{RT}\theta} = k_{10} \cdot e^{-\frac{V\alpha_1}{RT}\theta} \\ k_2 &= (g_2 K_2^{\alpha_2}) = (g_2 K_{20}^{\alpha_2}) \cdot e^{-\frac{V\alpha_2}{RT}\theta} = k_{20} \cdot e^{-\frac{V\alpha_2}{RT}\theta} \end{aligned} \right\} \quad (4.129)$$

Tương tự đối với phản ứng nghịch có:

$$\left. \begin{aligned} k'_1 &= \frac{k_1}{K_1} \cdot \left(\frac{k_{10}}{K_{10}} \right) \cdot e^{-\frac{V(\alpha_1-1)}{RT}\theta} = k'_{10} \cdot e^{-\frac{V(\alpha_1-1)}{RT}\theta} \\ k'_2 &= \frac{k_2}{K_2} \cdot \left(\frac{k_{20}}{K_{20}} \right) \cdot e^{-\frac{V(\alpha_2-1)}{RT}\theta} = k'_{20} \cdot e^{-\frac{V(\alpha_2-1)}{RT}\theta} \end{aligned} \right\} \quad (4.130)$$

Phương trình động hoá học với bề mặt xúc tác không đồng nhất được tính qua tích phân của phương trình động hoá học ở dạng đồng nhất trên toàn bề mặt có các tâm được hấp phụ. Vậy:

$$r_{KH} = \int_{\theta=0}^1 r_H d\theta = \int_0^1 C \cdot \frac{k_1 k_2 C_A C_B - k'_1 k'_2 C_R C_S}{k_1 C_A + k'_1 C_R + k'_2 C_S + k_2 C_B} d\theta \quad (4.131)$$

Đặt: $U = \frac{k'_1 C_R + k_2 C_B}{k_1 C_A + k'_2 C_S}$ và $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2$.

Thay k'_1 , k'_2 , k_1 và k_2 bởi k_{10} , k_{20} , k'_{10} và k'_{20} ta được:

$$U = \frac{k'_{10} C_R + k_{20} C_B}{k_{10} C_A + k'_{20} C_S} e^{-\frac{V}{RT}\theta} = U_0 \cdot e^{-\frac{V}{RT}\theta} \quad (4.132)$$

Thay vào phương trình (4.131) được:

$$r_{KH} = \frac{CRT}{V} \cdot \frac{k_{10} k_{20} C_A C_B - k'_{10} k'_{20} C_R C_S}{(k_{10} C_A + k'_{20} C_S)^\alpha (k'_{10} C_R + k_{20} C_B)^{1-\alpha}} \int_{U(0=0)}^{U(0=1)} \frac{U^{-\alpha}}{1+U} dU \quad (4.133)$$

Giới hạn của tích phân:

$$U(\theta = 0) = U_0 \ll 1, U(\theta = 0) \approx 0$$

$$U(\theta = 1) = U_0 \cdot e^{V/RT} > U_0, U(\theta = 1) \rightarrow \infty \quad (4.134)$$

Giá trị của tích phân:

$$\int_0^1 \frac{U^{-\alpha}}{1+U} dU = \frac{\pi}{\sin(1-\alpha)\pi} = \frac{\pi}{\sin 2\pi}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (4.135)$$

Vậy phương trình động hoá học theo Temkin cho trường hợp bề mặt xúc tác không đồng nhất được tính:

$$r_{KH} = K \cdot \frac{k_{10}k_{20}C_A C_B - k'_{10}k'_{20}C_R C_S}{(k_{10}C_A + k'_{20}C_S)^\alpha (k'_{10}C_R + k_{20}C_B)^{1-\alpha}} \quad (4.136)$$

$$\text{với } K = \frac{CRT}{V} \cdot \frac{\pi}{\sin 2\pi}.$$

4.6.3. Động hoá học của Freundlich

Xúc tác có bề mặt không đồng nhất, chứa những tâm hoạt hoá có tính chất khác nhau và được kết cấu bởi nhiều tinh thể có phần thiếu và rỗ. Tập hợp phần thiếu và rỗ với lượng được tính:

$$H_i = C \cdot e^{\frac{E_i}{RT'}} \quad (4.137)$$

trong đó: H_i - tập hợp (xác suất tạo ra) các phần thiếu, rỗ;

E_i - năng lượng tạo ra do nguyên nhân của các phần thiếu, rỗ của tâm;

T' - nhiệt độ chế tạo xúc tác.

Nếu coi E_i bằng năng lượng hấp phụ Q_i thì:

$$H_i = C \cdot e^{\frac{Q_i}{RT'}} \quad (4.138)$$

Nếu bề mặt tâm i đồng nhất, thì theo Langmuir có:

$$\theta_i = \frac{K_i C}{1 + K_i C} \quad (4.139)$$

Do đó, chất A được hấp phụ ở tâm thứ i , thì phần tâm được hấp phụ là:

$$\theta_{Ai} = \frac{K_{Ai} C_A}{1 + K_{Ai} C_A} \quad (4.140)$$

Hằng số hấp phụ biểu diễn theo quan hệ phụ thuộc nhiệt độ:

$$K_{Ai} = K_{Ao} \cdot e^{\frac{Q_i}{RT'}} \quad (4.141)$$

Tổng lượng tâm đã hấp phụ A được tính theo công thức:

$$\theta_A = \frac{\int_{Q_i=Q_0}^{\infty} H_i \theta_{Ai} dQ_i}{\int_{Q_i=Q_0}^{\infty} H_i dQ_i} = \frac{\int_0^{\infty} C_i e^{-\frac{Q_i}{RT}} \frac{K_{Ao} e^{-\frac{Q_i}{RT}} C_A}{1 + K_{Ao} e^{-\frac{Q_i}{RT}} C_A} dQ_i}{\int_0^{\infty} C_i e^{-\frac{Q_i}{RT}} dQ_i} \quad (4.142)$$

Trường hợp C_A bé, giá trị tích phân tính được:

$$\theta_A = K_A C_A^{n_A} = K_A C_A^n \quad (4.143)$$

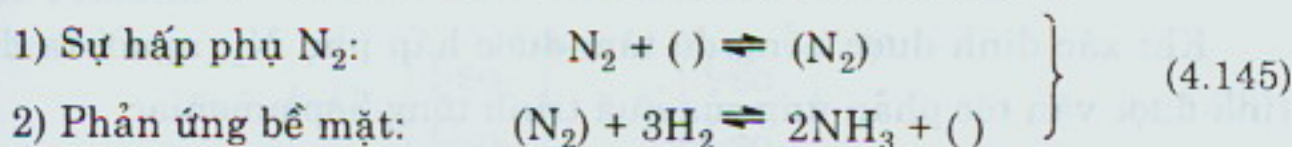
Biểu thức (4.143) được gọi là động học Freundlich trong điều kiện đẳng nhiệt. Bậc phản ứng được tính bằng tỷ số nhiệt độ xúc tác ở điều kiện làm việc và điều kiện sản xuất ra xúc tác.

$$n = \frac{\text{Nhiệt độ làm việc của xúc tác}}{\text{Nhiệt độ sản xuất ra xúc tác}} \quad (4.144)$$

4.6.4. Phương trình động hoá học cho quá trình tổng hợp amoniac và oxy hoá lưu huỳnh dioxyt

4.6.4.1. Động hoá học Freundlich cho quá trình tổng hợp amoniac

Quá trình tổng hợp amoniac được biểu thị theo các cơ chế:



Phản ứng bề mặt xảy ra nhanh chóng và đạt cân bằng. Hằng số cân bằng được tính:

$$K = \frac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2} C_{H_2}^3} \quad (4.146)$$

Bước hấp phụ chậm hơn và quyết định vận tốc phản ứng. Kwan đưa ra phương trình vận tốc cho quá trình hấp phụ N_2 trên xúc tác sắt:

$$r = k^* C_{N_2} \theta_{N_2}^{-\alpha} - k^{**} \theta_{N_2}^{\frac{1}{n}-\alpha} \quad (4.147)$$

Sự cân bằng hấp phụ khi $r = 0$, tức là:

$$k^* C_{N_2} \theta_{N_2}^{-\alpha} = k^{**} \theta_{N_2}^{\frac{1}{n}-\alpha} \quad (4.148)$$

Có nghĩa là:

$$\theta_{N_2}^{-\alpha - \frac{1}{n} + \alpha} = \theta_{N_2}^{-\frac{1}{n}} = \frac{k^{**}}{k^* C_{N_2cb}} \quad (4.149)$$

Rút ra:

$$\theta_{N_2} = \left(\frac{k^*}{k^{**}} C_{N_2cb} \right)^n \quad (4.150)$$

Phương trình (4.150) là động hoá học của Freundlich. C_{N_2cb} là nồng độ cân bằng của N_2 trong hỗn hợp khí, cân bằng với NH_3 và H_2 . Giá trị nồng độ C_{N_2cb} được tính:

$$C_{N_2cb} = \frac{1}{K} \cdot \frac{C_{NH_3}^2}{C_{H_2}^3} \quad (4.151)$$

Thay vào phương trình (4.150) có công thức tính động học Freundlich:

$$\theta_{N_2} = \left(\frac{k^*}{k^{**} K} \right)^n \left(\frac{C_{NH_3}^2}{C_{H_2}^3} \right)^n \quad (4.152)$$

Khi xác định được nồng độ tâm được hấp phụ N_2 , người ta dễ dàng tính được vận tốc phản ứng của quá trình tổng hợp amoniac:

$$r_F = k \cdot C_{N_2} \left(\frac{C_{H_2}^3}{C_{NH_3}^2} \right)^\beta - k' \cdot \left(\frac{C_{NH_3}^2}{C_{H_2}^3} \right)^{1-\beta} \quad (4.153)$$

trong đó: $k = k^* \left(\frac{k^*}{k^{**} K} \right)^{-n\alpha} = k^* \left(\frac{k^{**} K}{k^*} \right)^{n\alpha}$

$$k' = k^{**} \left(\frac{k^*}{k^{**} K} \right)^{1-n\alpha} ; \beta = n\alpha$$

Bên cạnh Freundlich, Temkin và Langmuir cũng đã tiến hành khảo sát quá trình tổng hợp amoniac và cũng đã đưa ra phương trình động hoá học. Cụ thể là:

Phương trình động hoá học của quá trình tổng hợp amoniac của Temkin:

$$r_T = k \cdot C_{N_2} \left(\frac{C_{H_2}^3}{C_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k' \cdot \left(\frac{C_{NH_3}^2}{C_{H_2}^3} \right)^{\alpha-1} \quad (4.154)$$

và của Langmuir:

$$r_L = \frac{k C_{N_2} - k' \cdot \frac{C_{NH_3}^2}{C_{H_2}^3}}{\left(\frac{1 + K C_{NH_3}}{C_{H_2}^{1/2}} \right)^2} \quad (4.155)$$

4.6.4.2. Phương trình động hoá học cho quá trình oxy hoá lưu huỳnh dioxyt

Đối với quá trình oxy hoá lưu huỳnh dioxyt trên xúc tác, Langmuir, Temkin và Freundlich cũng đã đưa ra được phương trình động hoá học. Cụ thể phương trình động hoá học của Langmuir có dạng (do Uyebara và Watson thiết lập):

$$r_L = \frac{k_L (C_{SO_2} \sqrt{C_{O_2}} - \frac{C_{SO_3}}{K})}{(1 + \sqrt{K_{O_2} C_{O_2}} + K_{SO_3} C_{SO_3})^2} \quad (4.156)$$

Theo Temkin:

$$r_T = k_T C_{O_2} \left(\frac{C_{SO_2}}{C_{SO_3}} \right)^n - k'_T \left(\frac{C_{SO_3}}{C_{SO_2}} \right)^{2-n} \quad (4.157)$$

Mũ n phụ thuộc vào loại xúc tác. Bruijan sử dụng xúc tác là oxyt sắt 3 có giá trị $n = 1,5$, còn Borskow dùng xúc tác V_2O_5 thu được $n = 0,5$. Theo Freundlich thì:

$$r_F = k_F \left(\frac{C_{SO_2}}{C_{SO_3}} - \frac{1}{K} \cdot \frac{C_{SO_3}}{C_{SO_2}} \right) \quad (4.158)$$

Qua thực nghiệm cho thấy, phương trình của Freundlich đơn giản, nhưng chính xác hơn so với phương trình của Langmuir và Temkin.

4.6.5. Phương pháp đánh giá và chọn phương trình động hoá học thích hợp

Những mô hình động hoá học được thiết lập theo Langmuir, Temkin hoặc Freundlich để mô tả quá trình phản ứng xúc tác dị thể khí - rắn

trong vùng động học của xúc tác. Trong thực tế chỉ có thể đo được động học hiệu quả của quá trình. Vì vậy, bằng phương pháp thực nghiệm để nghiên cứu những mô hình đã được Langmuir, Temkin và Freundlich đưa ra rất khó phù hợp. Do đó khi tiến hành nghiên cứu, những điều kiện thực nghiệm phải thật chính xác để tránh sự sai khác nhiều giữa động học thật và động học hiệu quả. Điều này chỉ có thể, khi các quá trình truyền chất và truyền nhiệt bên ngoài và bên trong các mao quản xúc tác không ảnh hưởng đến quá trình.

Bằng phương pháp thực nghiệm người ta có thể đánh giá mức độ chính xác của mô hình. Phương trình động hoá học đúng, nếu nó tương hợp với kết quả thực nghiệm.

Trong thực tế có thể đánh giá những phương trình động hoá học theo phương pháp so sánh, tức dựa vào tiêu chuẩn định lượng, mà cũng có thể dựa vào tiêu chuẩn định tính, tức là dựa theo tính chất vật lý để đánh giá và chọn phương trình động hoá học. Đây là tiêu chuẩn mà Natta đã đưa ra và chỉ rõ phương trình đúng chỉ chứa những hằng số hấp phụ có giá trị dương và phụ thuộc vào áp suất. Phương pháp này rất thích hợp cho những phương trình dạng Langmuir, tức chỉ cần quan tâm đến các hằng số cân bằng K_i . Ngoài ra cũng có thể dùng phương pháp cực trị. Ví dụ khảo sát cơ chế phản ứng đơn giản $A \rightleftharpoons B$ trong hệ xúc tác dị thể khí - rắn.

Dựa vào thuyết của Langmuir có thể thiết lập đồng thời ba phương trình động hoá học:

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \frac{(C_A - C_B / K_1)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)} \cdot k_1 \\ r_2 &= \frac{(C_A - C_B / K_2)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2} \cdot k_2 \\ r_3 &= \frac{(C_A - C_B / K_3)}{(1 + \sqrt{K_A C_A} + K_B C_B)} \cdot k_3 \end{aligned} \right\} \quad (4.159)$$

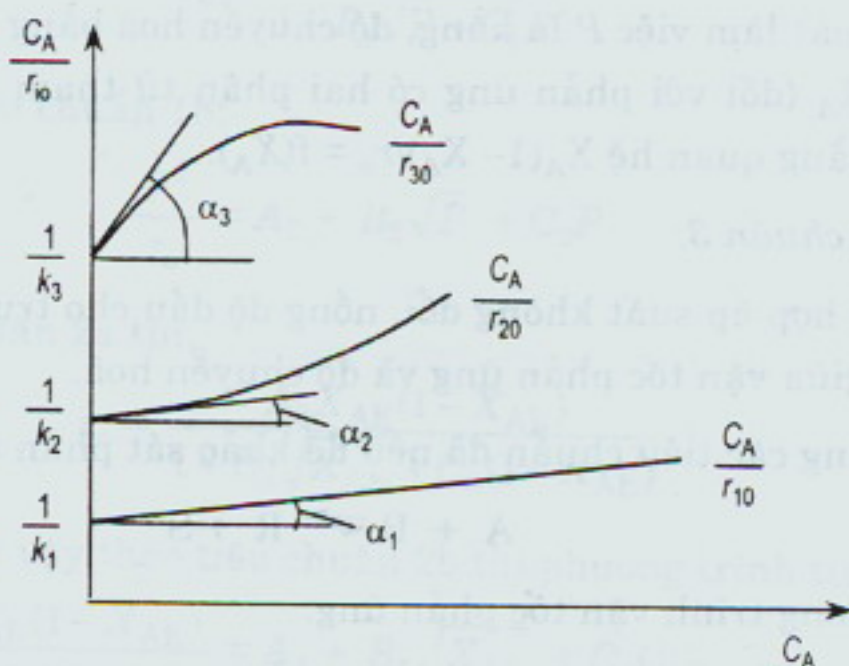
Theo cơ chế của phản ứng, thì giá trị cực trị đạt được tại thời điểm $C_B = 0$, tức mới bắt đầu phản ứng. Khi đó độ chuyển hoá $U = 0$, và có vận tốc phản ứng đầu. Tại thời điểm có vận tốc phản ứng đầu ($C_B = 0$) các phương trình (4.159) có dạng:

$$\left. \begin{aligned} r_{10} &= k_1 \cdot \frac{C_A}{1 + K_A C_A} \\ r_{20} &= k_2 \cdot \frac{C_A}{(1 + K_A C_A)^2} \\ r_{30} &= k_3 \cdot \frac{C_A}{1 + \sqrt{K_A C_A}} \end{aligned} \right\} \quad (4.160)$$

Lập tỷ số C_A/r_{i0} được:

$$\left. \begin{aligned} \frac{C_A}{r_{10}} &= \frac{1}{k_1} + \left(\frac{K_A}{k_1} \right) \cdot C_A \\ \frac{C_A}{r_{20}} &= \frac{1}{k_2} + \left(\frac{2K_A}{k_2} \right) \cdot C_A + \left(\frac{K_A^2}{k_2} \right) \cdot C_A^2 \\ \frac{C_A}{r_{30}} &= \frac{1}{k_3} + \left(\frac{\sqrt{K_A}}{k_3} \right) \cdot \sqrt{C_A} \end{aligned} \right\} \quad (4.161)$$

Xây dựng đồ thị quan hệ $C_A/r_{i0} = f(C_A)$ ta có hình 4.17.



Hình 4.17. Quan hệ $C_A/r_{i0} = f(C_A)$:

$$\alpha_1 = \arctg(K_A/k_1); \alpha_2 = \arctg(2K_A/k_2); \alpha_3 = \arctg(\sqrt{K_A}/k_3)$$

Giá trị r_{i0} được đo bằng thực nghiệm tại thời điểm $C_B = 0$ ứng với từng giá trị của C_A . Từ số liệu thực nghiệm vẽ đường cong $C_A/r_{i0} = f(C_A)$. Dạng đường cong sẽ khẳng định tính phù hợp của phương trình động hoá học. Giả dụ ta thu được quan hệ $C_A/r_{i0} = f(C_A)$ là đường thẳng, có nghĩa

phương trình động hoá học r_1 phù hợp, các hằng số k_1 và K_A được xác định qua α_1 và điểm cắt giữa đường cong và trục tung.

Phương pháp này được Lay phát triển và gọi là phương pháp vận tốc đầu. Phương pháp được tổng hợp theo ba tiêu chuẩn sau:

1) *Tiêu chuẩn 1:*

a- Phần mol của cấu tử tham gia phản ứng X_A là hằng và độ chuyển hoá bằng 0. Vận tốc phản ứng đầu r_o phụ thuộc vào áp suất làm việc.

b- Phần mol của cấu tử tham gia phản ứng X_A là hằng và độ chuyển hoá bằng 0. Tỷ số P/r_o phụ thuộc vào áp suất làm việc (trường hợp có hai cấu tử tham gia phản ứng, quan hệ trên được thay thế bằng $P_2/r_o = f(P)$. Vì $P \sim C_A$, nên quan hệ này tương ứng với quan hệ $C_A/r_o = f(C_A)$. Phương trình nêu trên ứng dụng tiêu chuẩn 1b.

2) *Tiêu chuẩn 2:*

a- Áp suất làm việc P là hằng, độ chuyển hoá bằng 0. Vận tốc phản ứng đầu phụ thuộc vào phần mol.

b- Áp suất làm việc P là hằng, độ chuyển hoá bằng 0. Tỷ số X_A/r_o phụ thuộc vào X_A (đối với phản ứng có hai phân tử tham gia, quan hệ trên được thay bằng quan hệ $X_A(1 - X_A)/r_o = f(X_A)$).

3) *Tiêu chuẩn 3:*

Trường hợp áp suất không đổi, nồng độ đầu cho trước, thì có quan hệ phụ thuộc giữa vận tốc phản ứng và độ chuyển hoá.

Ứng dụng các tiêu chuẩn đã nêu để khảo sát phản ứng:



với phương trình vận tốc phản ứng:

$$r = \frac{k.(C_A C_B - \frac{1}{K} C_R C_S)}{1 + \sqrt{K_A C_A} + K_B C_B + K_R C_R} \quad (4.162)$$

Giá trị đầu cho:

$$X_{SE} = 0; \quad X_{RE} = 0; \quad X_{AE}; \quad X_{BE} = 1 - X_{AE}$$

Phần mol được tính ở thời điểm bất kỳ:

$$X_A; \quad X_B = (1 - 2X_{AE}) + X_A; \quad X_R = X_{AE} - X_A; \quad X_S = X_R$$

Nồng độ của các cấu tử tham gia phản ứng:

$$C_A = X_A \frac{P}{RT} ; \quad X_B = [(1 - 2X_{AE}) + X_A] \frac{P}{RT}$$

$$C_R = C_S = (X_{AE} - X_A) \frac{P}{RT}$$

Nồng độ đầu của cấu tử A và B được tính theo công thức:

$$C_{AE} = X_E \frac{P}{RT} \quad \text{và} \quad C_{BE} = X_{BE} \frac{P}{RT}$$

Phương trình vận tốc phản ứng đầu:

$$r_o = \frac{k \left(\frac{P}{RT} \right)^2 X_{AE} (1 - X_{AE})}{1 + \sqrt{K_A \left(\frac{P}{RT} \right) X_{AE} + K_B \left(\frac{P}{RT} \right) (1 - X_{AE})}} \quad (4.163)$$

Theo tiêu chuẩn 1a ($X_{AE} = \text{const}$) có:

$$r_o = \frac{A_1 P^2}{1 + B_1 \sqrt{P} + C_1 P} \quad (4.164)$$

Vận dụng tiêu chuẩn 1b:

$$\frac{P^2}{r_o} = A_2 + B_2 \sqrt{P} + C_2 P \quad (4.165)$$

Theo tiêu chuẩn 2a thì:

$$r_o = \frac{A_3 X_{AE} (1 - X_{AE})}{1 + B_3 \sqrt{X_{AE}} + C_3 (1 - X_{AE})} \quad (4.166)$$

Tương tự như vậy theo tiêu chuẩn 2b thì phương trình tính r_o là:

$$\frac{X_{AE} (1 - X_{AE})}{r_o} = A_4 + B_4 \sqrt{X_{AE}} + C_4 (1 - X_{AE}) \quad (4.167)$$

Cụ thể là tính phương trình vận tốc phản ứng ở thời điểm bất kỳ khi $C_{AE} = C_{BE}$ hoặc $X_{AE} = X_{BE} = 0,5$:

$$r = \frac{k \frac{P^2}{RT} (X_A - 0,25)}{1 + 0,5P \frac{K_R + K_S}{RT} + \sqrt{K_A \frac{P}{RT} X_A + (K_B - K_R - K_S) \frac{P}{RT} X_A}} \quad (4.168)$$

Cuối cùng xét theo tiêu chuẩn 3 được:

$$\frac{X_A - 0,25}{r} = A_5 + B_5 \sqrt{X_A} + C_5 X_A \quad (4.169)$$

Như vậy, dựa vào phương pháp vận tốc đầu, theo các tiêu chuẩn đã nêu bằng thực nghiệm người ta dễ dàng có kết luận để chấp nhận hoặc loại bỏ phương trình động hoá học lập được. Các quan hệ thường dùng khi tiến hành thực nghiệm là: $r_o = f(P)$; $r_o = f(X_E)$ và $r = f(X)$.

Phương pháp đã được nêu có những ưu điểm:

- Có thể đánh giá và chọn lọc sơ bộ một phương trình động hoá học phù hợp với lượng thí nghiệm nhỏ.
- Chỉ dựa vào phương pháp thống kê thuần túy theo các tiêu chuẩn đã cho cũng có thể chọn được một mô hình động hoá học đúng (tránh được thời gian tính toán).
- Sử dụng đồng thời việc mô phỏng với các tiêu chuẩn đánh giá để xây dựng một qui hoạch thực nghiệm thích hợp (tiết kiệm được thời gian thực nghiệm).

Song trong thực tế vận dụng phương pháp này cũng bộc lộ một số nhược điểm sau: Mức độ an toàn kém, vì việc chấp nhận một phương trình động hoá học chỉ dựa trên cơ sở 3 tiêu chuẩn trên là chưa đủ, bởi vì chỉ mới giới hạn trong điều kiện áp suất và nhiệt độ. Vì vậy, để có kết luận chính xác cần vận dụng thêm những phương pháp khác.

4.6.6. Ảnh hưởng của khuếch tán đến động hoá học

Các phương pháp đã nêu dành cho việc thiết lập phương trình động hoá học trong hệ phản ứng dị thể xúc tác khí - rắn chỉ mới giới hạn ở các bước hấp phụ, phản ứng bề mặt và nhả (động học nội) mà chưa đề cập đến ảnh hưởng của quá trình chuyển chất.

Trong thực tế khi nghiên cứu về xúc tác người ta thường chỉ đề cập riêng đến tính hoạt hoá và tính chọn lọc. Một chất xúc tác có hoạt độ lớn (khi thừa số va chạm A lớn, và năng lượng hoạt hoá E nhỏ), thì lượng phân tử vận chuyển vào các tâm hoạt hoá của xúc tác nhiều, tức là xúc tác có bề mặt hoạt hoá lớn. Tính chất này chỉ có được khi chất xúc tác có cấu trúc xốp. Có nghĩa là chất mang trợ phải có cấu trúc mao quản và có

khả năng ngậm chất hoạt tính. Vật liệu trơ có dạng cầu xốp, chứa mao quản ly ty vi mô với đường kính trong khoảng từ $10^{-7} \div 10^{-8}$ cm. Những hạt cầu nhỏ được nén chung thành hạt lớn hoặc thành thỏi, viên... với đường kính khoảng $2 \div 10$ mm, tạo thành chất mang trơ xúc tác chứa nhiều mao quản lớn với đường kính $10^{-3} \div 10^{-4}$ cm, xốp hơn và tạo được bề mặt riêng $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Vì vậy chỉ có lượng mao quản vi mô quyết định tổng bề mặt của hạt xúc tác.

Các mao quản vi mô đảm bảo tốt quá trình chuyển chất. Đối với các loại xúc tác có hoạt độ lớn, thì quá trình chuyển chất sẽ quyết định vận tốc phản ứng của hệ. Khi đó cần nghiên cứu động học hiệu quả có giá trị bé hơn động học thật của xúc tác. Nguyên nhân là do sự giảm nồng độ ở vùng phản ứng, vì ảnh hưởng của quá trình chuyển chất. Vì vậy, nồng độ của cấu tử tham gia phản ứng ở vùng phản ứng (động học nội) bé hơn ở vùng khuếch tán (bề mặt ngoài xúc tác, còn gọi động học ngoại). Động lực của quá trình khuếch tán làm giảm vận tốc phản ứng. Điều này chứng tỏ có sự phân bố nồng độ trong mao quản hạt xúc tác.

Quan hệ giữa quá trình chuyển hoá và khuếch tán trong mao quản hạt xúc tác dạng cầu được thể hiện qua mô hình:

$$D_{\text{hq}} \left[\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC}{dr} \right] = kC \quad (4.170)$$

Mô hình (4.170) được thiết lập dựa vào mô hình cân bằng vật liệu tổng quát và các điều kiện sau:

- Nhiệt độ trong hạt xúc tác là hằng, tức là $T = \text{const}$;
- Thiết bị làm việc ổn định, tức $dC/dt = 0$;
- Không tồn tại dòng đối lưu trong mao quản, tức là $w = 0$;
- Hạt xúc tác có dạng cầu bán kính r ;
- Phản ứng đơn giản bậc 1, tức là $\nu = -1$.

Các điều kiện biên của mô hình:

$$C = C_0 \text{ khi } r = R; \quad dC/dt = 0 \text{ khi } r = 0$$

Phương trình có nghiệm:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{R}{r} \cdot \frac{\sinh(r \sqrt{k/D_{\text{hq}}})}{\sinh(R \sqrt{k/D_{\text{hq}}})} \quad (4.171)$$

Tỷ số nồng độ C/C_o thể hiện khả năng tận dụng của xúc tác. Quan hệ này tương ứng với tỷ số giữa hằng số vận tốc biểu kiến với hằng số vận tốc thật sự, được xác định qua bề mặt tham gia phản ứng, tức là:

$$\eta = \frac{\int_V r(r) dV}{r_o \int_V dV} = \frac{\int_V kC(r) dV}{kC_o \int_V dV} \quad (4.172)$$

Vậy:

$$\eta = \frac{3}{\sqrt{D_{aII}}} \left[\frac{1}{\tanh \sqrt{D_{aI}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{aI}}} \right] = \frac{C}{C_o} \quad (4.173)$$

trong đó: $r(r)$ - vận tốc phản ứng phụ thuộc vào bán kính hạt xúc tác;

D_{aII} - chuẩn số Damköhler II được tính bằng tỷ số giữa thừa số nguồn và thừa số dòng dẫn trong phương trình cân bằng tổng quát của Damköhler:

$$D_{aII} = \frac{R^2 k}{D_{hq}} \quad (4.174)$$

D_{aI} - chuẩn số Damköhler I, là tỷ số giữa thừa số nguồn và thừa số đối lưu.

Qua phương trình xác định độ tận dụng của xúc tác η , dựa vào giá trị của D_{aII} và nhiệt độ phản ứng người ta có thể phân tích động học của quá trình dị thể xúc tác.

Ở nhiệt độ thấp, chuẩn số D_{aII} bé và $C = C_o$, tức chưa có hiện tượng giảm nồng độ. Động học biểu kiến và động học thật bằng nhau, thể hiện ở vùng 1 ở đồ thị hình 4.18 biểu diễn quan hệ phụ thuộc giữa hằng số vận tốc phản ứng với nhiệt độ do ảnh hưởng của khuếch tán. Khi nhiệt độ tăng thì giá trị của D_{aII} cũng tăng theo và độ tận dụng của xúc tác được tính:

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (4.175)$$

Theo định nghĩa về độ tận dụng của xúc tác thì:

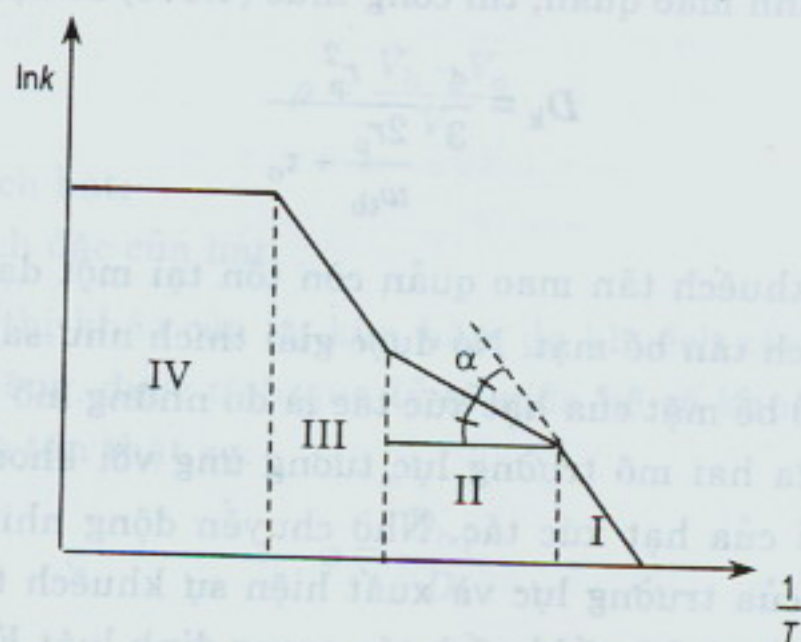
$$\eta = \frac{k'}{k} \approx \frac{1}{\sqrt{k}}$$

có nghĩa là:
$$k' \approx \sqrt{k} = \sqrt{Ae^{-\frac{E}{RT}}}$$

hoặc:
$$k' \approx A'e^{-\frac{E}{2RT}} = A'e^{-\frac{E'}{RT}}$$
 (4.176)

với $A' = \sqrt{A}$ và $E' = E/2$.

Qua đó cho thấy, năng lượng hoạt hoá biểu kiến E' chỉ bằng một nửa năng lượng hoạt hoá thật sự E (vùng 2 hình 4.18).



Hình 4.18. Sự phụ thuộc của hằng số vận tốc phản ứng vào nhiệt độ

Trong khu vực II quá trình chuyển chất qua khuếch tán có ảnh hưởng quyết định đến vận tốc phản ứng. Vì vậy, khi tính toán người ta sử dụng hệ số khuếch tán hiệu quả D_{hq} , chỉ có thể được xác định bằng thực nghiệm và không phù hợp với hệ số khuếch tán được tính theo những công thức đã cho. Những nguyên nhân gây ra sự khác biệt giữa hệ số khuếch tán hiệu quả và hệ số khuếch tán theo tính toán thông thường là:

- Các mao quản vi mô có đường kính bé hơn quãng đường trung bình của các phân tử khí chuyển động tự do. Do đó, phân tử khí sẽ va chạm vào thành mao quản thường xuyên hơn là giữa chúng với nhau trong khi chuyển động và bị giữ lại ở đó một thời gian, nên những điều kiện tính toán hệ số khuếch tán không còn phù hợp nữa. Khác với công thức tính toán hệ số khuếch tán thông thường:

$$D = \frac{1}{3} w_{tb} \cdot \lambda$$
 (4.177)

với: w_{tb} - vận tốc chuyển động trung bình của chất khí;
 λ - quãng đường trung bình của chất khí chuyển động.

Công thức tính hệ số khuếch tán trong mao quản xúc tác (còn gọi là khuếch tán knudsen) có dạng:

$$D_k = \frac{2}{3} w_{tb} \cdot r_p \quad (4.178)$$

Sự khác nhau của hai công thức tính là thay λ bằng đường kính mao quản (r_p - bán kính mao quản). Nếu đề cập đến thời gian lưu τ_o của các phân tử khí ở thành mao quản, thì công thức (4.178) có dạng:

$$D_k = \frac{4}{3} \cdot \frac{r_p^2}{\frac{2r_p}{w_{tb}} + \tau_o} \quad (4.179)$$

• Bên cạnh khuếch tán mao quản còn tồn tại một dạng khuếch tán khác gọi là khuếch tán bề mặt. Nó được giải thích như sau: Các phân tử khí được giữ lại ở bề mặt của hạt xúc tác là do những mô của trường lực. Khoảng cách giữa hai mô trường lực tương ứng với khoảng cách d của các tinh thể lưới của hạt xúc tác. Nhờ chuyển động nhiệt nó vượt qua được vách ngăn của trường lực và xuất hiện sự khuếch tán dọc theo bề mặt. Nếu cần sử dụng hệ số khuếch tán trong định luật Fick, thì phương trình tính toán có dạng:

$$D_o = \frac{d^2}{4\tau_o} \quad (4.180)$$

Thời gian lưu trung bình τ_o ở mô trường lực có thể được tính theo một phương trình tương ứng phương trình của Arrhenius (4.10). Vì vậy, hệ số khuếch tán bề mặt được tính:

$$D_o = \text{const.} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.181)$$

với Q - chiều cao sóng của trường lực.

Hệ số khuếch tán D_o tính theo công thức (4.181) chỉ cho các tâm hấp phụ một phân tử. Còn ở các lớp khác thì dùng công thức:

$$D_o = \frac{1}{2} \lambda_a w_a \quad (4.182)$$

trong đó: λ_a - quãng đường di chuyển tự do trung bình của các phân tử được hấp phụ;

w_a - vận tốc trung bình của các phân tử chuyển động.

• Trường hợp thành mao quản gỗ ghê, có chỗ co thắt, thì quãng đường chuyển động các phân tử dài thêm, thừa số Labyrin được đưa vào. Thừa số này được tính theo tỷ số giữa độ xốp có hiệu quả p_{hq} và độ xốp thực p : $\left(\lambda = \frac{p_{hq}}{p} \right)$.

Độ xốp p được định nghĩa: là quan hệ giữa thể tích mao quản và thể tích hạt:

$$p = \frac{V_h - V_o}{V_k} \quad (4.183)$$

với V_h - thể tích hạt;

V_o - thể tích đặc của hạt.

Cách biểu thị khác của sự kìm hãm do khuếch tán là hệ số φ được gọi là độ cản riêng, được tính qua tỷ số giữa hệ số khuếch tán hiệu quả và hệ số khuếch tán thật sự:

$$\varphi = \frac{D_{hq}}{D} \quad (4.184)$$

Những hiện tượng khuếch tán đã nêu xảy ra có thể đồng thời và ở mức độ khác nhau. Trong thực tế khó có thể phân biệt cụ thể, nên việc tính toán rất khó khăn. Vì vậy người ta dùng khái niệm hệ số khuếch tán hiệu quả để chỉ chung cho mọi ảnh hưởng của khuếch tán đến phản ứng và chỉ có thể xác định bằng thực nghiệm.

Nếu nhiệt độ tiếp tục tăng cao, thì phản ứng chỉ còn xảy ra ở bề mặt ngoài của xúc tác. Trong trường hợp này sự vận chuyển chất qua quá trình cấp khối ở lớp biên quyết định vận tốc phản ứng. Quan hệ giữa quá trình cấp khối và phản ứng của giai đoạn này được thể hiện:

$$\beta(C_\infty - C') = k^* C' = \frac{F_a}{F_i} k C' \quad (4.185)$$

trong đó: β - hệ số cấp khối;

C' - nồng độ cấu tử tham gia phản ứng tại bề mặt ngoài của xúc tác;

C_∞ - nồng độ cấu tử tham gia phản ứng ở nhân của dòng chảy;

k^* - hằng số vận tốc phản ứng xảy ra ở bề mặt ngoài xúc tác;

k - hằng số vận tốc phản ứng của hệ;

F_a và F_i - bề mặt phản ứng ngoài và trong của hạt xúc tác.

Từ phương trình (4.185) rút ra:

$$C'' = \frac{\beta}{\beta + k^*} \cdot C_\infty \quad (4.186)$$

Vận tốc phản ứng giả kiến r_S được tính:

$$r_S = k^* C'' = \frac{\beta}{\beta + k^*} \cdot C_\infty = k_S \cdot C_\infty \quad (4.187)$$

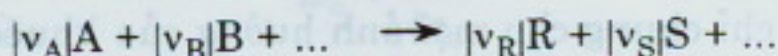
với k_S là hằng số vận tốc phản ứng giả kiến ở giai đoạn có ảnh hưởng đến quá trình cấp khối. Giá trị của k_S phụ thuộc vào nhiệt độ. Trong trường hợp nhiệt độ còn thấp (chưa đủ cao) vận tốc phản ứng ở bề mặt ngoài quyết định quá trình, nên:

$$k_S = k^*, \text{ vì } \beta \gg k^*, \text{ khu vực III trên đồ thị (hình 4.18)}$$

Khi nhiệt độ cao, làm quá trình cấp khối chậm lại và đóng vai trò chính quyết định vận tốc phản ứng, nên phản ứng xảy ra ở bề mặt ngoài của xúc tác chịu tác động trực tiếp của dòng đối lưu, vì vậy:

$$k_S = \beta, \text{ vì } k^* \gg \beta, \text{ khu vực IV trên đồ thị (hình 4.18)}$$

Với những phản ứng có hiện tượng tăng nhanh thể tích luôn xuất hiện dòng đối lưu. Trong trường hợp này tính toán dòng đối lưu. Giả dụ có phản ứng:



xảy ra trên bề mặt xúc tác. Các cấu tử tham gia phản ứng chuyển động đến bề mặt xúc tác, tiến hành phản ứng, với sản phẩm phản ứng vận chuyển ngược lại. Cho mỗi cấu tử, dòng chuyển động được tính:

$$q_j = D_j \frac{dC_j}{dy} + wC_j \quad (4.188)$$

Dòng chuyển động bao gồm dòng khuếch tán đặc trưng D_j hệ số khuếch tán và dòng đối lưu đặc trưng vận tốc chuyển động w .

Theo Định luật khí lý tưởng: $C_j = \frac{P_j}{RT}$, phương trình (4.188) có dạng:

$$q_j = -\frac{D_j}{RT} \cdot \frac{dp}{dy} + \frac{w}{RT} \cdot p_j \quad (4.189)$$

Rút ra:

$$\frac{dp_j}{dy} = \frac{RT}{D_j} \left(\frac{w}{RT} \cdot p_j - q_j \right) \quad (4.190)$$

Do quá trình đẳng áp, nên đạo hàm của áp suất toàn phần bằng không (coi trở lực dòng chảy rất nhỏ):

$$\frac{dp}{dy} = \sum_i \frac{dp_i}{dy} = w \sum_i \frac{p_i}{D_i} - RT \sum_i \frac{q_i}{D_i} = 0 \quad (4.191)$$

Theo quan hệ tỷ lượng của phản ứng: $\frac{q_1}{v_1} = \frac{q_2}{v_2} = \frac{q_j}{v_j}$ dựa vào công thức (4.191) tính được vận tốc dòng chảy:

$$w = \frac{RTq_1}{v_1} \cdot \frac{\sum_i \frac{v_i}{D_i}}{\sum_i \frac{v_i}{D_i} + \chi} \quad (4.192)$$

với χ là trở lực dòng chảy trong mao quản hạt xúc tác.

Công thức (4.192) được tính theo dòng Stephan. Trong đó $\sum_i \frac{v_i}{D_i}$ là tiêu chuẩn cho sự tồn tại của dòng đối lưu. Khuếch tán có ảnh hưởng không những làm giảm vận tốc phản ứng, mà còn làm thay đổi bậc phản ứng.

Quan sát phản ứng bậc n trong mao quản xúc tác. Giả thiết bên trong hạt có nồng độ bằng 0.

Theo phương trình (4.170) có dạng:

$$D_{hq} \cdot \frac{d^2C}{dX^2} = k \cdot C^n \quad (4.193)$$

với điều kiện biên:

$$C = C_o \text{ khi } X = 0 \text{ và } \frac{dC}{dX} = 0 \text{ khi } X = L$$

có nghiệm:

$$C = C_o \left(\frac{(n-1)X}{\sqrt{2(n+1)}} \sqrt{\frac{kC_o^{n-1}}{D_{hq}}} + 1 \right)^{\frac{2}{n-1}} \quad (4.194)$$

Vận tốc phản ứng chung bằng dòng khuếch tán tại $X = 0$, tức là:

$$r = -D_{hq} \left(\frac{dC}{dX} \right)_{X=0} \quad (4.195)$$

Từ phương trình (4.194) và (4.195) được:

$$r = \sqrt{\frac{2}{n+1}} k D_{hq} \cdot C_o^{\frac{n+1}{2}} = k^* C_o^{n^*} \quad (4.196)$$

với $k^* = \sqrt{\frac{2}{n+1}} k D_{hq}$ và $n^* = \frac{n+1}{2}$, là bậc phản ứng giả kiến.

Có nghĩa là phản ứng bậc 2 xảy ra trong miền khuếch tán trong tương ứng với phản ứng bậc 1,5 có năng lượng hoạt hoá chỉ bằng một nửa năng lượng hoạt hoá thật sự (khu vực II trong đồ thị hình 4.18).

Giả dụ phản ứng song song đơn giản: $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$ có vận tốc phản ứng:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_B C_A^{n_B}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_C C_A^{n_C}$$

Lập quan hệ giữa hai vận tốc có:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_B}{k_C} C_A^{n_B - n_C} \quad (4.197)$$

Từ phương trình (4.197) cho thấy, qua nồng độ C_A giảm, quan hệ của vận tốc liên kết có xu hướng chuyển dịch về vận tốc có bậc phản ứng nhỏ hơn.

Với phản ứng xúc tác dị thể điều này càng được chú ý, do ảnh hưởng của khuếch tán nồng độ bên trong hạt sẽ nhỏ hơn bên ngoài.

Trường hợp có hệ số khuếch tán bằng nhau thì tỷ lệ:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_B(n_C + 1)C_o^{n_B}}{k_C(n_B + 1)C_o^{n_C}} \quad (4.198)$$

Ở mặt ngoài xúc tác có quan hệ:

$$\left(\frac{dC_B}{dC_C} \right)_{X=0} = \frac{k_B C_o^{n_B}}{k_C C_o^{n_C}} \quad (4.199)$$

Thay quan hệ (4.199) vào phương trình (4.198) có:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{n_C + 1}{n_B + 1} \left(\frac{dC_B}{dC_C} \right)_{X=0} \quad (4.200)$$

Khi có cùng vận tốc phản ứng ở mặt ngoài xúc tác nhận được:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{n_C + 1}{n_B + 1} \quad (4.201)$$

Hiện tượng này cho thấy, phản ứng bậc cao bị tác động mạnh bởi khuếch tán hơn phản ứng bậc thấp. Điều này được vận dụng để ngăn chặn những hiện tượng phụ phát sinh ở phản ứng có bậc cao. Như vậy hiện tượng chuyển chất có ảnh hưởng xấu đến phản ứng. Do đó nhiệm vụ nghiên cứu xúc tác là tìm cấu trúc mao quản hợp lý để tạo điều kiện cho quá trình chuyển chất là tốt nhất. Phương trình động học theo Langmuir và Temkin khó có thể được vận dụng để xác định profil nồng độ trong mao quản xúc tác, vì giả thiết đẳng nhiệt trong hạt xúc tác khó thực hiện (trong thực tế sự phân biệt nhiệt độ trong hạt xúc tác có thể đạt đến 100°K). Trong tính toán người ta thường sử dụng những giả thiết đơn giản hơn để tính vận tốc phản ứng trong mao quản xúc tác theo dạng $r = k \prod_i C_i^{n_i}$. Nếu có sự khác biệt xa với thực tế, thì mới dùng những giả

thiết phức tạp hơn. Trường hợp có ảnh hưởng của khuếch tán, thì cần giả thiết cấu trúc mao quản đồng nhất để có phương trình động học đơn giản, giảm được lượng thông số chưa biết trong mô hình càng nhiều càng tốt. Vì như vậy sẽ giảm được lượng thí nghiệm, tránh sai sót khi xử lý số liệu bảo đảm độ tin cậy cần thiết để đánh giá và chọn mô hình. Tuy nhiên việc đơn giản hoá các điều kiện có thể dẫn đến sự khác biệt giữa mô hình và thực tế. Do đó cần có sự thoả hiệp để vừa có mô hình đúng lại vừa thuận lợi trong tính toán.

4.6.7. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng

Nhiệt độ có vai trò quan trọng đến phản ứng. Sự phụ thuộc của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng thể diện qua phương trình Arrhenius. Trên cơ sở các thuyết về vận tốc phản ứng, hằng số vận tốc phụ thuộc vào nhiệt độ và được tính theo công thức:

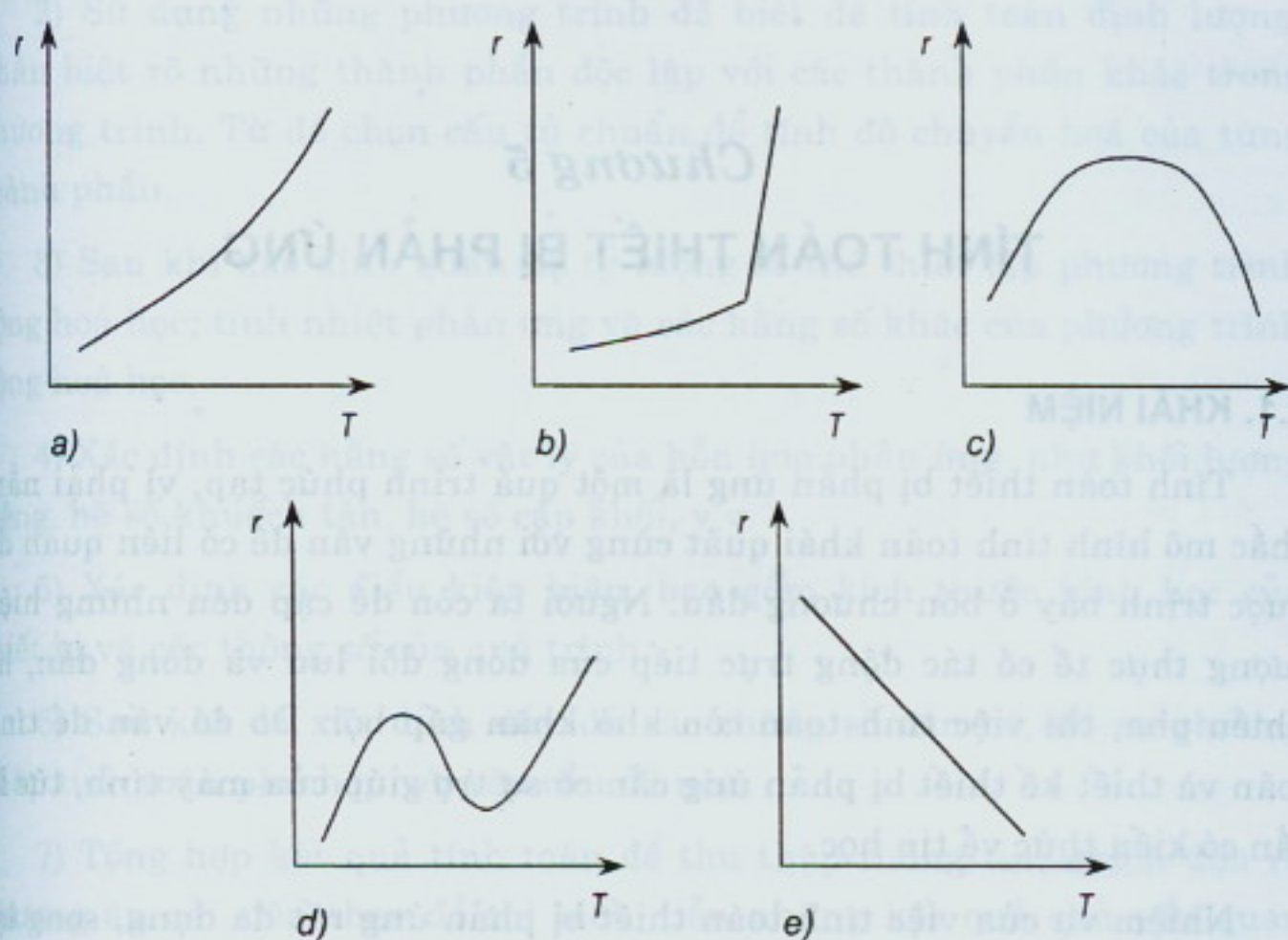
$$k = A.T^m . e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.202)$$

Vì thừa số T^m rất bé so với biểu thức $e^{-\frac{E}{RT}}$, nên thường bỏ qua và Arrhenius đưa ra phương trình tính hằng số vận tốc:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.203)$$

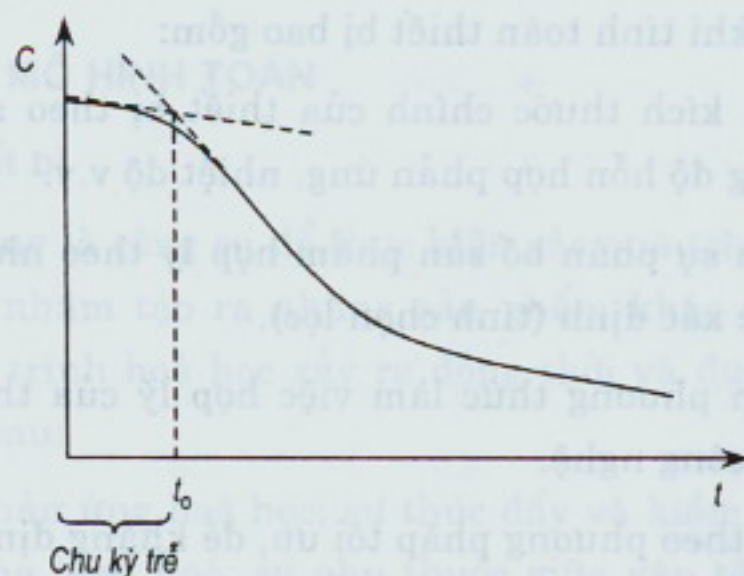
có ý nghĩa thực tế nhất. Thông thường các phản ứng hoá học luôn kèm theo quá trình chuyển chất và truyền nhiệt, nên quan hệ phụ thuộc của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng không tuân theo phương trình (4.203), mà theo quan hệ phụ thuộc đặc trưng. Một số dạng phản ứng thường gặp khác với phương trình Arrhenius được thể hiện từ hình 4.19b đến hình 4.19e. Hình 4.19a theo quan hệ của Arrhenius (4.203). Đường cong có dạng thoả mãn với nhiều cơ chế phản ứng đơn giản. Các dạng đường cong khác từ hình 4.19b đến hình 4.19e đặc trưng riêng cho một số loại phản ứng. Trong đó đường cong d tiêu biểu cho các phản ứng xúc tác dị thể khí - rắn có ảnh hưởng lớn của quá trình chuyển chất. Đường cong C đặc trưng cho quá trình có xúc tác vi sinh. Ở loại này phản ứng kém hiệu quả, nếu nhiệt độ quá cao, làm giảm khả năng hoạt hoá của các cấu tử. Do đó đối với các phản ứng sinh học cần khống chế ở nhiệt độ thích hợp. Đường cong b có điểm đột tăng, đặc trưng cho các phản ứng nổ, vì ở nhiệt độ nhất định vận tốc phản ứng tăng cực đại và gây nổ. Như vậy, khi cơ chế phản ứng thay đổi theo nhiệt độ, thì quan hệ phụ thuộc của nhiệt độ và vận tốc phản ứng cũng thay đổi và không nhất thiết theo quan hệ của Arrhenius. Nguyên nhân của sự thay đổi cơ chế phản ứng có thể do năng lượng hoạt hoá thay đổi, làm thay đổi các đại lượng khác, đặc biệt là k và n . Đây là giai đoạn thường bắt đầu của phản ứng, cơ chế phản ứng chưa ổn định. Giai đoạn này được gọi là chu kỳ trễ của phản ứng. Nguyên nhân thường do (hình 4.20):

- Sự hình thành sản phẩm trung gian đang ổn định;
- Phát sinh cơ chế lạ;
- Ảnh hưởng của một số cấu tử lạ tồn tại trong hỗn hợp phản ứng làm thay đổi vận tốc phản ứng không theo qui luật;
- Ảnh hưởng của năng lượng (do quá trình đun nóng ban đầu) làm phát sinh phản ứng trước khi ổn định nhiệt độ phản ứng.



Hình 4.19. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của vận tốc phản ứng:

a) theo phương trình Arrhenius; b) phản ứng nổ; c) phản ứng xúc tác sinh học; d) oxy hoá cacbon; e) oxy hoá nitơ



Hình 4.20. Biểu diễn thời gian chu kỳ trễ của phản ứng theo quan hệ nồng độ – thời gian, $C = f(t)$

Khi tiến hành thực nghiệm, những giá trị đo được trong chu kỳ trễ (trước t_0) sẽ loại. Vì không chính xác, do phản ứng chưa ổn định. Thời gian của chu kỳ trễ t_0 chỉ có thể xác định qua thực tế.

Chương 5

TÍNH TOÁN THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

5.1. KHÁI NIỆM

Tính toán thiết bị phản ứng là một quá trình phức tạp, vì phải nắm chắc mô hình tính toán khái quát cùng với những vấn đề có liên quan đã được trình bày ở bốn chương đầu. Người ta còn đề cập đến những hiện tượng thực tế có tác động trực tiếp của dòng đối lưu và dòng dẫn, hệ nhiều pha, thì việc tính toán còn khó khăn gấp bội. Do đó vấn đề tính toán và thiết kế thiết bị phản ứng cần có sự trợ giúp của máy tính, tức là cần có kiến thức về tin học.

Nhiệm vụ của việc tính toán thiết bị phản ứng rất đa dạng, song lại bị hạn chế trong sự hiểu biết, vì vậy cần tham khảo rất nhiều tài liệu và có sự kết hợp giữa các bộ phận, kể cả việc phân tích quá trình. Do đó cần có mô hình và khảo sát tính toán các thông số của mô hình. Trên cơ sở đó có thể tối ưu hoá thiết bị để đạt được sản phẩm tốt nhất. Những việc chính cần làm khi tính toán thiết bị bao gồm:

- Xác định kích thước chính của thiết bị theo số liệu đã biết như năng suất, nồng độ hỗn hợp phản ứng, nhiệt độ v.v.
- Tính toán sự phân bố sản phẩm hợp lý theo những kích thước của thiết bị đã được xác định (tính chọn lọc).
- Tính toán phương thức làm việc hợp lý của thiết bị qua việc xác định điều kiện công nghệ.
- Kiểm tra theo phương pháp tối ưu, để khẳng định lại thiết bị.

Mặc dầu việc tính toán thiết bị phụ thuộc nhiều vào yêu cầu, dạng thiết bị, song có thể tiến hành theo các bước sau đây:

- 1) Xem xét yêu cầu của thiết bị dùng cho hệ đồng thể hoặc dị thể. Nếu cho hệ dị thể thì sẽ gặp nhiều khó khăn, do đó cần phải tìm cách đơn giản hoá, để có thể tính toán được.

2) Sử dụng những phương trình đã biết để tính toán định lượng. Phân biệt rõ những thành phần độc lập với các thành phần khác trong phương trình. Từ đó chọn cấu tử chuẩn để tính độ chuyển hoá của từng thành phần.

3) Sau khi xác định quan hệ tỷ lượng có thể thiết lập phương trình động hoá học; tính nhiệt phản ứng và các hằng số khác của phương trình động hoá học.

4) Xác định các hằng số vật lý của hỗn hợp phản ứng, như khối lượng riêng, hệ số khuếch tán, hệ số cấp khối, v.v.

5) Xác định các điều kiện biên, bao gồm kích thước hình học của thiết bị và các thông số của quá trình.

6) Sau khi đã xác định đầy đủ các thông số cần có, đề ra phương pháp tính toán phù hợp với yêu cầu đã nêu.

7) Tổng hợp kết quả tính toán để thu thập thông tin, nhằm đưa ra phương án cải tiến theo đồ thị biểu diễn những kết quả chủ yếu quan trọng, để bổ sung những chỗ khiếm khuyết trong tính toán.

8) Điều quan trọng là đưa ra tư liệu sản phẩm thể hiện tính hệ thống của công việc đã được thực hiện và giới hạn của nó đối với những vấn đề khác.

5.2. PHÂN LOẠI VÀ MÔ HÌNH TOÁN

5.2.1. Phân loại thiết bị

Thiết bị phản ứng là công cụ để thực hiện các quá trình có kèm theo phản ứng hoá học, nhằm tạo ra những sản phẩm khác nhau. Các quá trình vật lý và quá trình hoá học xảy ra đồng thời và được Wicke phân biệt theo bốn điểm sau:

- Hình thành phản ứng hoá học; sự thúc đẩy và kiểm chế phản ứng; Có nguồn năng lượng hoạt hoá; sự phụ thuộc giữa vận tốc phản ứng và nhiệt độ;

- Cân bằng hoá học là giới hạn của quá trình chuyển hoá;

- Hướng của phản ứng hoá học được quyết định do điều kiện làm việc; nhiệt độ, áp suất, thời gian lưu và những yếu tố khác của phản ứng;

- Một lượng nhiệt lớn được phát sinh hoặc tiêu thụ trong quá trình phản ứng.

Qua đó có thể điều khiển được quá trình, hạn chế sự phát sinh nguồn năng lượng hoạt hoá, hoặc loại bỏ quan hệ cân bằng bất hợp lý bằng sự thay đổi nhiệt độ, áp suất trong hệ, hoặc dùng xúc tác và các phương pháp khác như quang hoá, điện hoá hoặc cơ học khác.

Bản chất của quá trình kỹ thuật là hiện tượng chuyển hoá, vì vậy việc tính toán thiết bị được tiến hành khi đã xác định chính xác các yếu tố chủ yếu ảnh hưởng đến quá trình chuyển hoá. Theo Brötz, những yếu tố cần biết để tính toán thiết bị gồm:

- 1) Quan hệ cân bằng hoá học;
- 2) Động hoá học phản ứng;
- 3) Sự vận chuyển nhiệt (dẫn nhiệt, nhiệt đối lưu và bức xạ);
- 4) Sự vận chuyển chất (khuếch tán, chuyển động đối lưu và cấp khối);
- 5) Dòng động lượng (xung).

Ngoài ra còn cần quan tâm đến khả năng hấp phụ, sức căng bề mặt và những yếu tố tác động khác.

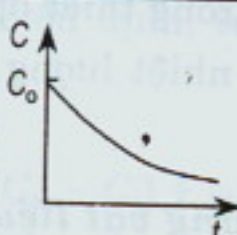
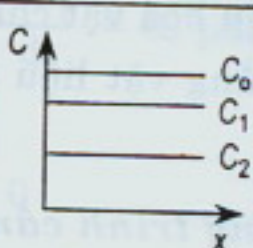
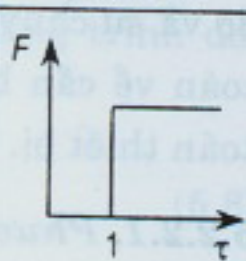
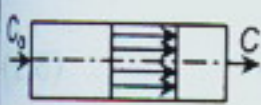
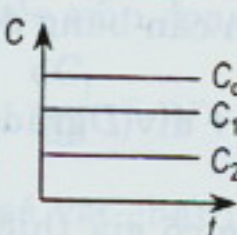
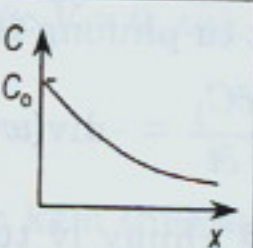
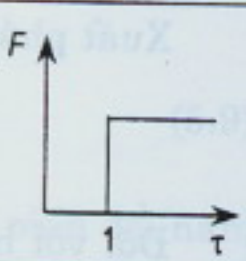
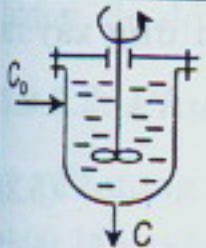
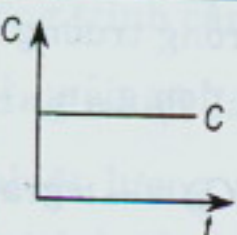
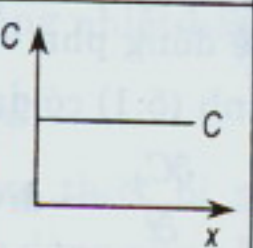
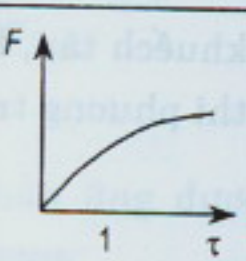
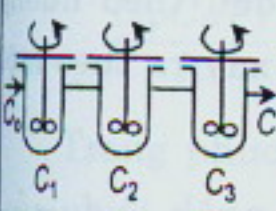
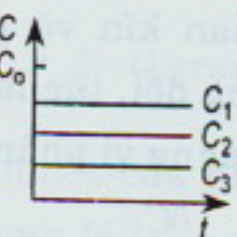
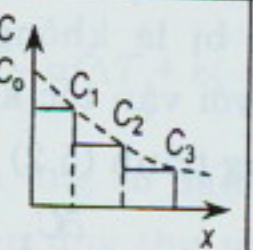
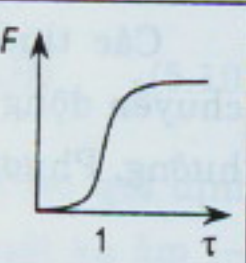
Để đơn giản trong tính toán, thường người ta chia thiết bị phản ứng theo ba loại chính trong điều kiện lý tưởng:

- 1) Thiết bị khuấy gián đoạn;
- 2) Thiết bị khuấy liên tục;
- 3) Thiết bị đẩy lý tưởng.

Đặc điểm của từng loại được thể hiện ở bảng 5.1, qua quan hệ biến thiên giữa nồng độ và thời gian, không gian và phân bố thời gian lưu (hàm phân bố theo thời gian).

Bảng 5.1 giới thiệu các mô hình lý tưởng để đơn giản cho việc tính toán. Điều đó chứng tỏ, các loại thiết bị phản ứng trong thực tế sẽ phức tạp hơn nhiều, nên việc tính toán cũng sẽ gặp nhiều khó khăn, vì phải đề cập đồng thời nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xảy ra trong thiết bị.

Bảng 5.1. Mô hình thiết bị và đặc điểm

Mô hình thiết bị	Đặc điểm	Quan hệ $C = f(t)$	$C = f(x)$	Hàm phân bố
	Bình khuấy gián đoạn			
	Thiết bị đẩy lý tưởng, liên tục, ổn định			
	Bình khuấy lý tưởng, liên tục, ổn định			
	Chuỗi bình khuấy liên tục, ổn định (ba bình)			

Mục tiêu của việc tính toán thiết bị là tìm những điều kiện làm việc thích hợp nhất, kiểu loại thiết bị mới có năng suất cao hoặc đưa ra hướng cải tiến đối với hai loại thiết bị đang dùng.

Khi tính toán, thiết bị phản ứng còn được phân theo hỗn hợp phản ứng, như dùng cho hệ đồng thể (gồm khí, lỏng) hoặc hệ dị thể (gồm khí - lỏng, lỏng - lỏng, khí - rắn, lỏng - rắn và khí - lỏng - rắn). Đối với loại thiết bị dùng cho hệ đồng thể chỉ cần nghiên cứu chế độ thủy động và động hoá học của quá trình. Còn đối với loại thiết bị dùng cho hệ dị thể, ngoài việc nghiên cứu chế độ thủy động, động hoá học, còn phải nghiên cứu thêm ảnh hưởng của quá trình chuyển chất và truyền nhiệt.

5.2.2. Mô hình toán cho hệ khuấy lý tưởng

Để tính toán thiết bị cần dựa vào phương trình cân bằng dòng đã được nêu ở chương 1 về sự biến đổi vật chất, nhiệt lượng và động lượng.

Trong thực tế thường gặp nhiều trường hợp thiết bị làm việc ở điều kiện đẳng áp, tức là không có sự biến đổi của động lượng, mà chỉ có sự biến đổi về chất và nhiệt. Do đó luôn có sự hình thành, sự phân bố của nhiệt độ và sự chuyển hoá vật chất trong thiết bị. Vì vậy việc thiết lập mô hình toán về cân bằng vật liệu và nhiệt lượng là rất cần thiết cho việc tính toán thiết bị.

5.2.2.1. Phương trình cân bằng vật liệu

Xuất phát từ phương trình cân bằng dòng vật liệu:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\text{div}(wC_j) + \text{div}(D\text{grad}C_j) - \beta f\Delta C_j + v_j r \quad (5.1)$$

Đối với hệ khuấy lý tưởng có giả thiết: bỏ qua ảnh hưởng của dòng khuếch tán, hệ đồng pha và trong trường hợp không có phản ứng xảy ra, thì phương trình (5.1) có dạng đơn giản:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\text{div}(wC_j) = -w\text{grad}C_j - C_j\text{div}w \quad (5.2)$$

Các thiết bị là không gian kín và mọi diễn biến đều theo hướng chuyển động với vận tốc không đổi, tức là quá trình chỉ xảy ra theo một hướng. Phương trình (5.2) có dạng vi phân:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -w \frac{\partial C_j}{\partial y}, \quad \text{vì } w = \text{const} \quad (5.3)$$

Nếu xét trong không gian V , thì đặt $dV = Fdy$ và phương trình (5.3) được viết:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\frac{w\partial C_j}{\partial y} = -\frac{wF}{F} \cdot \frac{\partial C_j}{\partial y} = -\dot{V} \frac{\partial C_j}{\partial V} \quad (5.4)$$

với F là tiết diện, $\dot{V}$ là lưu lượng và V là thể tích.

Tích phân phương trình (5.4):

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} \int_0^V dV = -\dot{V} \int_{C_{j0}}^{C_j} dC_j \quad (5.5)$$

có kết quả:

$$\frac{dC_j}{dt} = -\frac{\dot{V}}{V} (C_j - C_{j0}) \quad (5.6)$$

Nếu có phản ứng hoá học đồng thời, phương trình (5.6) có dạng:

$$\frac{dC_j}{dt} = -\frac{\dot{V}}{V} (C_j - C_{j0}) + v_j r \quad (5.7)$$

Phương trình (5.7) được dùng để tính toán thiết bị khuấy lý tưởng. Nếu thiết bị làm việc liên tục ổn định, tức $\frac{dC_j}{dt} = 0$, phương trình đơn giản hơn:

$$\frac{\dot{V}}{V} (C_{j0} - C_j) + v_j r = 0 \quad (5.8)$$

Trường hợp thiết bị làm việc gián đoạn, tức $\dot{V} = 0$, thì:

$$\frac{dC_j}{dt} = v_j r \quad (5.9)$$

Trong quá trình chuyển hoá vật chất luôn kèm theo sự biến đổi năng lượng, do đó cần xác định phương trình cân bằng nhiệt lượng.

5.2.2.2. Phương trình cân bằng nhiệt lượng

Phương trình cân bằng nhiệt lượng trong thiết bị phản ứng được thiết lập trên cơ sở của phương trình cân bằng dòng năng lượng:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = -\text{div}(w \cdot \rho C_p T) + \text{div}(\lambda \text{grad} T) - \alpha f \Delta T + r(-\Delta H) \quad (5.10)$$

Trong phương trình hàm nhiệt của phản ứng có dấu theo qui định của nhiệt động, tức là dấu dương (+) cho phản ứng thu nhiệt và âm (-) cho phản ứng tỏa nhiệt. Hệ số dẫn nhiệt $\lambda = a \rho C_p T$ (với a là hệ số dẫn nhiệt độ) và $\alpha = \alpha^* \rho C_p T$.

Theo nhiệt động có quan hệ:

$$dH = dU + d(PV) = dQ$$

Như đã trình bày ở chương 3, ta có $\frac{H}{V} = \rho C_p T$ (kJ/m³). Do đó trong phương trình cân bằng dòng năng lượng, mật độ entanpi được viết dưới dạng năng lượng $d(\rho C_p T)$.

Nếu chỉ xét hệ khuấy lý tưởng, đồng thể và chưa có phản ứng xảy ra thì phương trình (5.10) được viết:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = -w \text{grad}(\rho C_p T) - \rho C_p T \text{div} w \quad (5.11)$$

Khi $w = \text{const}$ và chỉ biến thiên theo một hướng, phương trình vi phân dạng:

$$\frac{\partial(\rho C_P T)}{\partial t} = -w \frac{\partial(\rho C_P T)}{\partial y} \quad (5.12)$$

hoặc theo thể tích:

$$\frac{\partial(\rho C_P T)}{\partial t} = -\dot{V} \frac{\partial(\rho C_P T)}{\partial V} \quad (5.13)$$

Lấy tích phân phương trình (5.13) trong giới hạn 0, 1 (tương ứng đầu vào và ra khỏi thiết bị) ta được kết quả:

$$\frac{d(\rho C_P T)}{dt} = -\frac{\dot{V}}{V} [(\rho C_P T)_1 - (\rho C_P T)_0] \quad (5.14)$$

Trường hợp hệ có nhiều pha và phản ứng hoá học, thì phương trình (5.14) có dạng chung:

$$\frac{d(\rho C_P T)}{dt} = \frac{1}{V} [(\rho C_P T \dot{V})_0 - (\rho C_P T \dot{V})_1] - \alpha f \Delta T + r(-\Delta H) \quad (5.15)$$

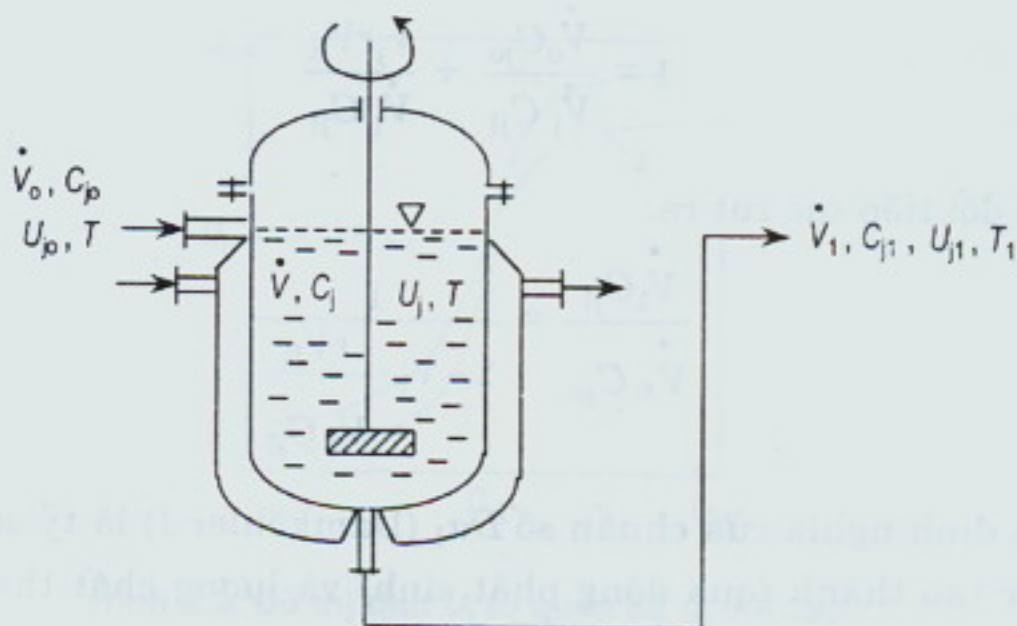
Mô hình (5.15) cũng có vai trò quan trọng trong tính toán thiết bị phản ứng.

5.3. TÍNH TOÁN THIẾT BỊ KHUẤY LÝ TƯỞNG, LIÊN TỤC

5.3.1. Tính độ chuyển hoá trong thiết bị liên tục, đẳng nhiệt

Thiết bị khuấy lý tưởng, liên tục đẳng nhiệt là loại thiết bị được sử dụng nhiều trong thực tế. Để đảm bảo điều kiện đẳng nhiệt loại thiết bị này thường được trang bị thêm bộ phận trao đổi nhiệt. Dưới tác dụng của cánh khuấy hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn nhanh liệt. Do đó hỗn hợp ở dạng đồng thể, tương tự sản phẩm sau phản ứng. Trong toàn bộ không gian phản ứng, nồng độ và nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng không đổi. Thiết bị làm việc ổn định. Hình 5.1 thể hiện loại thiết bị có khuấy trộn, làm việc liên tục, đẳng nhiệt.

Chỉ số "0" và "1" của các đại lượng chỉ vị trí vào và ra khỏi thiết bị tương ứng hỗn hợp đầu và sản phẩm của phản ứng. Về trị số đại lượng ra có giá trị bằng với giá trị trong thiết bị. Thông thường hỗn hợp đầu không chứa cấu tử sản phẩm, vì chưa chuyển hoá, nên $U_{j0} = 0$. Trong nhiều trường hợp thực tế hỗn hợp vào có chứa cấu tử sản phẩm và $U_{j0} \neq 0$. Trong tính toán, thể tích V_R cũng đồng thời là thể tích phản ứng, tương ứng toàn bộ không gian thiết bị. Nhưng trong thực tế V_R nhỏ hơn thể tích của thiết bị, vì cần có không gian trống và không gian khuấy trộn.



Hình 5.1. Thiết bị khuấy

Phương trình cân bằng vật liệu trong thiết bị khuấy lý tưởng, liên tục ổn định:

$$\frac{\dot{V}}{V_R} (C_{j1} - C_{jo}) = v_j r \quad (5.16)$$

Theo định nghĩa của độ chuyển hoá:

$$U_j = \frac{n_{jo} - n_{j1}}{n_{jo}} \quad (5.17)$$

Biểu thị theo nồng độ:

$$U_j = \frac{\dot{V}_o C_{jo} - \dot{V}_1 C_{j1}}{\dot{V}_o C_{jo}}, \text{ vì } n_j = \dot{V} C_j \quad (5.18)$$

Trong trường hợp lưu lượng không đổi, $\dot{V} = \text{const}$, độ chuyển hoá được tính:

$$U_j = \frac{C_{jo} - C_{j1}}{C_{j1}} \quad (5.19)$$

Phương trình (5.16) viết theo độ chuyển hoá sẽ là:

$$-\frac{\dot{V}}{V_R} C_{jo} U_j = v_j r \quad (5.20)$$

Trường hợp chung, $\dot{V} \neq \text{const}$, phương trình (5.16) được viết:

$$\dot{V}_1 C_{j1} = \dot{V}_o C_{jo} + v_j r V_R \quad (5.21)$$

Nếu chia hai vế của phương trình (5.21) cho $\dot{V}_1 C_{j1}$ nhận được quan hệ:

$$1 = \frac{\dot{V}_o C_{jo}}{\dot{V}_1 C_{j1}} + \frac{v_j r V_R}{\dot{V}_1 C_{j1}} \quad (5.22)$$

Biến đổi tiếp tục rút ra:

$$\frac{\dot{V}_1 C_{j1}}{\dot{V}_o C_{jo}} = \frac{1}{1 - v_j \cdot \frac{r V_R}{V_1 C_{j1}}} \quad (5.23)$$

Theo định nghĩa của chuẩn số Da_1 (Damköhler I) là tỷ số giữa lượng chất được tạo thành (qua dòng phát sinh) và lượng chất tham gia phản ứng được vận chuyển đến (qua dòng đối lưu):

$$Da_1 = \frac{r V_R}{\dot{V}_1 C_{j1}} \quad (5.24)$$

Thay vào phương trình (5.23) có:

$$\frac{\dot{V}_1 C_{j1}}{\dot{V}_o C_{jo}} = \frac{1}{1 - v_j Da_1} \quad (5.25)$$

Từ quan hệ (5.25) tính được độ chuyển hoá của cấu tử j :

$$U_j = 1 - \frac{\dot{V}_1 C_{j1}}{\dot{V}_o C_{jo}} = 1 - \frac{1}{1 - v_j Da_1} = - \frac{v_j Da_1}{1 - v_j Da_1} \quad (5.26)$$

Từ quan hệ (5.26) dễ dàng tính U_j , nếu biết V_o , C_{jo} , V_R và T . Theo Brötz U_j được tính như sau:

1) Cho trước các giá trị U_j , tính nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp phản ứng.

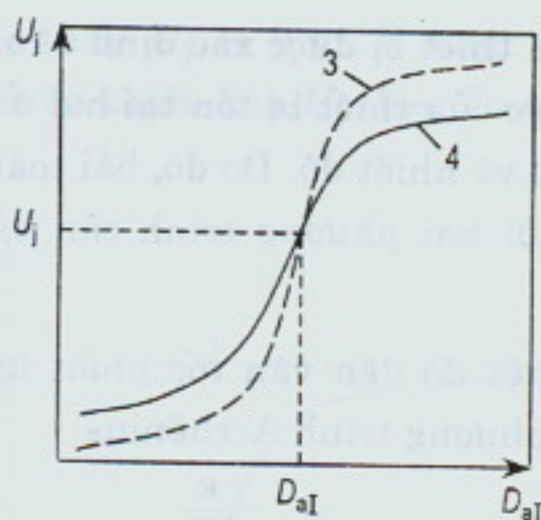
2) Từ các nồng độ đã tính được, tính vận tốc phản ứng ở nhiệt độ T .

3) Tính chuẩn số Damköhler theo công thức (5.24).

Kết thúc bước ba ta có quan hệ $U_j \rightarrow r \rightarrow Da_1$.

4) Tính lại U_j theo giá trị Da_1 dựa vào công thức (5.26).

5) Biểu diễn quan hệ $U_j = f(Da_1)$ ở bước 3 và 4 lên cùng một đồ thị. Hai đường cong sẽ gặp nhau tại một điểm. Giá trị U_j tại đó là kết quả cần tìm (hình 5.2).



Hình 5.2. Đồ thị tính U_j từ quan hệ $U_j = f(Da_I)$

Đối với những phản ứng đẳng tích ($\dot{V} = \text{const}$) việc tính toán sẽ đơn giản hơn, vì chuẩn số Damköhler I của phản ứng bậc 1, đẳng tích là:

$$Da_I = \frac{kV_R}{V}$$

5.3.2. Điều kiện làm việc của thiết bị khuấy liên tục, đẳng nhiệt

Thiết bị khuấy đẳng nhiệt (hình 5.1) có cấu tạo gồm không gian phản ứng và bộ phận trao đổi nhiệt. Sự trao đổi nhiệt được thực hiện nhằm giữ cho không gian phản ứng có nhiệt độ không đổi. Vì vậy, nó có vai trò như một thiết bị đun nóng hoặc làm nguội, tùy theo phản ứng xảy ra là thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt.

Từ phương trình cân bằng nhiệt lượng (5.15) và phương trình cân bằng vật liệu (5.8) cho thiết bị khuấy lý tưởng là:

$$O = \frac{1}{V_R} [(\dot{V}\rho C_P T)_o - (\dot{V}\rho C_P T)_1] - \alpha f \Delta T + r(-\Delta H), \text{ và} \quad (5.27)$$

$$O = \frac{1}{V_R} [(\dot{V}C_j)_o - (\dot{V}C_j)_1] + v_j r \quad (5.28)$$

Khi $\dot{V} = \text{const}$; $\rho = \text{const}$ và $C_P = \text{const}$, phương trình trên cũng có thể viết:

$$O = -\dot{V}\rho C_P (T_1 - T_o) - \alpha F \Delta T + r(-\Delta H)V_R \quad (5.29)$$

$$O = \frac{\dot{V}}{V_R} (C_{j0} - C_{j1}) + v_j r \quad (5.30)$$

với $F = f \cdot V_R$ - bề mặt trao đổi nhiệt.

Chế độ làm việc của thiết bị được xác định bằng phương pháp đồ thị. Trong quá trình làm việc của thiết bị tồn tại hai ẩn số chưa biết là nồng độ (hoặc độ chuyển hoá) và nhiệt độ. Do đó, bài toán được giải quyết trên cơ sở sử dụng đồng thời hai phương trình cân bằng vật liệu và nhiệt lượng nêu trên.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng được thể hiện qua hằng số vận tốc k theo phương trình Arrhēnius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} \quad (5.31)$$

Vận tốc phản ứng:

$$r = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} \cdot C_{j1} \quad (5.32)$$

Phương trình cân bằng vật liệu:

$$O = \frac{\dot{V}}{V_R} (C_{j0} - C_{j1}) - A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} \cdot C_{j1} \quad (5.33)$$

Chia hai vế của phương trình cho C_{j0} được:

$$O = \frac{\dot{V}}{V_R} \left(\frac{C_{j0} - C_{j1}}{C_{j0}} \right) - A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} \cdot \frac{C_{j1}}{C_{j0}} \quad (5.34)$$

Tiếp tục biến đổi, bằng cách thay nồng độ qua U_j :

$$U_j = \frac{C_{j0} - C_{j1}}{C_{j0}}, \quad \text{hoặc} \quad \frac{C_{j1}}{C_{j0}} = 1 - U_j$$

Phương trình cân bằng vật liệu (5.34) có dạng:

$$O = \frac{\dot{V}}{V_R} U_j - A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} (1 - U_j) \quad (5.35)$$

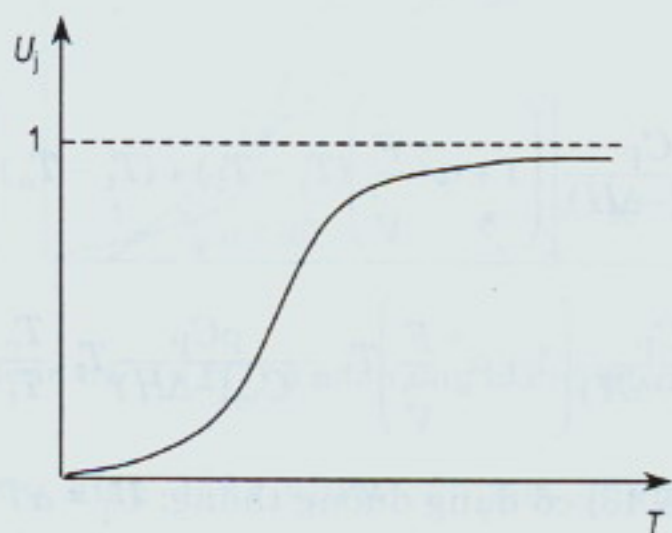
Từ phương trình (5.35) rút ra quan hệ $U_j = f(T)$:

$$U_j = \frac{A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}}}{\frac{\dot{V}}{V_R} + A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}}} \quad (5.36)$$

Phương trình (5.36) có giới hạn:

$$\begin{aligned} T_1 = 0 & \rightarrow U_j = 0 \\ T_1 = \infty & \rightarrow U_j = 1 \quad (\text{vì } A \gg \dot{V}/V) \end{aligned}$$

có nghĩa là ở nhiệt độ thấp $U_j \rightarrow 0$ và ở nhiệt độ cao $U_j \rightarrow 1$. Vì vậy, đường cong biểu diễn biến thiên của U_j theo T có điểm uốn và được biểu thị ở hình 5.3.



Hình 5.3. Đường cong quan hệ $U_j = f(T)$

Theo quan hệ (5.36) thì tỷ số $\dot{V}/V_R$ tăng. Vì khi $\dot{V}/V_R$ thay đổi theo chiều tăng sẽ làm đường cong xô dịch theo hướng nhiệt độ tăng. Tuy nhiên, để khẳng định chế độ làm việc thích hợp của thiết bị, cần đề cập thêm phương trình cân bằng nhiệt lượng. Dựa vào thừa số chung cho cả hai phương trình là r , từ phương trình cân bằng nhiệt lượng cũng có thể tìm được quan hệ $U_j = f(T)$. Từ phương trình (5.30) rút ra:

$$v_j r = \frac{\dot{V}}{V_R} (C_{j1} - C_{j0}) \quad (5.37)$$

Biểu thị trực tiếp đối với cấu tử tham gia phản ứng (cho $v_j = -1$), vận tốc phản ứng có dạng:

$$r = \frac{\dot{V}}{V_R} (C_{j0} - C_{j1}) \quad (5.38)$$

Thay r vào phương trình cân bằng nhiệt lượng (5.29) được:

$$0 = -\dot{V} \rho C_P (T_1 - T_0) - \alpha F \Delta T + \dot{V} (C_{j0} - C_{j1}) (-\Delta H) \quad (5.39)$$

Hiệu số nhiệt độ $\Delta T = T_1 - T_t$

với T_t là nhiệt độ ở thành của thiết bị: $T_0 < T_t < T_1$.

Phân tích thừa số đầu tiên ở vế phải của phương trình thấy:

$$-\dot{V} \rho C_P (T_1 - T_0) = -\dot{V} \rho C_P (T_1 - T_t) - \dot{V} \rho C_P (T_t - T_0) \quad (5.40)$$

Thay vào phương trình (5.39) được:

$$0 = -\rho C_P \left(\frac{\dot{V} + \alpha^* F}{C_{j0}} \right) (T_1 - T_t) - \frac{\dot{V} \rho C_P}{C_{j0}} (T_t - T_o) + \dot{V} U_{j1} (-\Delta H) \quad (5.41)$$

Rút ra:

$$U_{j1} = \frac{\rho C_P}{C_{j0} (-\Delta H)} \left[\left(1 + \alpha^* \frac{F}{\dot{V}} \right) (T_1 - T_t) + (T_t - T_o) \right] \quad (5.42)$$

$$U_{j1} = \frac{\rho C_P}{C_{j0} (-\Delta H)} \left(1 + \alpha^* \frac{F}{\dot{V}} \right) T_1 - \frac{\rho C_P}{C_{j0} (-\Delta H)} T_t \left[\frac{T_o}{T_t} + \alpha^* \frac{F}{\dot{V}} \right] \quad (5.43)$$

Phương trình (5.43) có dạng đường thẳng: $U_j = aT + b$

trong đó:
$$a = \frac{\rho C_P}{C_{j0} (-\Delta H)} \left(1 + \alpha^* \frac{F}{\dot{V}} \right)$$

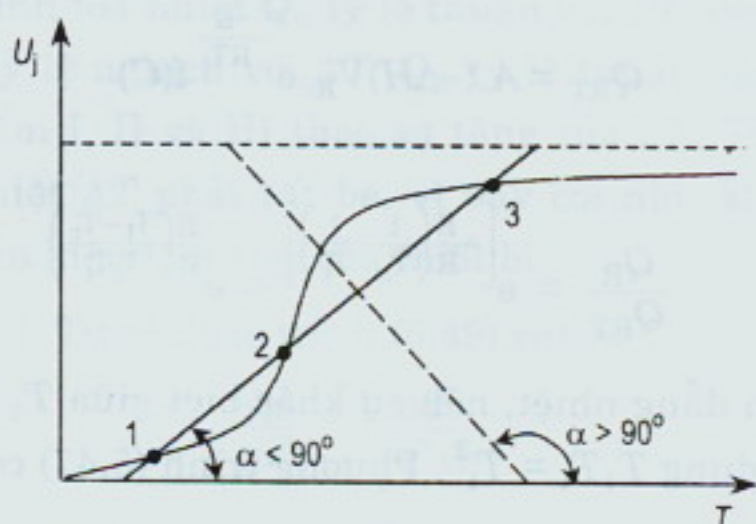
$$b = -\frac{\rho C_P}{C_{j0} (-\Delta H)} T_t \left[\frac{T_o}{T_t} + \alpha^* \frac{F}{\dot{V}} \right]$$

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{\rho C_P}$$

Các hệ số a , b quyết định hướng của đường thẳng. Giá trị của a có thể âm hoặc dương phụ thuộc vào dấu của ΔH , tức là tùy thuộc vào phản ứng là tỏa nhiệt hoặc thu nhiệt. ở phản ứng tỏa nhiệt, theo qui ước của nhiệt động ΔH mang dấu âm (-), nên $a > 0$, vì vậy góc tạo bởi đường thẳng với trục hoành $\alpha < 90^\circ$. Ngược lại ở phản ứng thu nhiệt ΔH mang dấu dương, nên $a < 0$ và $\alpha > 90^\circ$.

Biểu diễn quan hệ $U = f(T)$ từ hai phương trình (5.36) và (5.43) trên cùng một đồ thị (hình 5.4), ta thấy hai đường cắt nhau nhiều nhất 3 điểm với phản ứng tỏa nhiệt và cắt nhau tại một điểm duy nhất với phản ứng thu nhiệt.

Điểm cắt nhau của hai đường, đặc trưng điều kiện làm việc của thiết bị. Ở những phản ứng tỏa nhiệt hai đường quan hệ có thể cắt nhau tại một điểm, hai điểm hoặc 3 điểm. Trường hợp đồng thời cắt nhau hai hoặc ba điểm thì chưa khẳng định ngay điều kiện làm việc, vì vậy cần dựa theo điều kiện đẳng nhiệt để tìm điểm làm việc thích hợp của thiết bị.

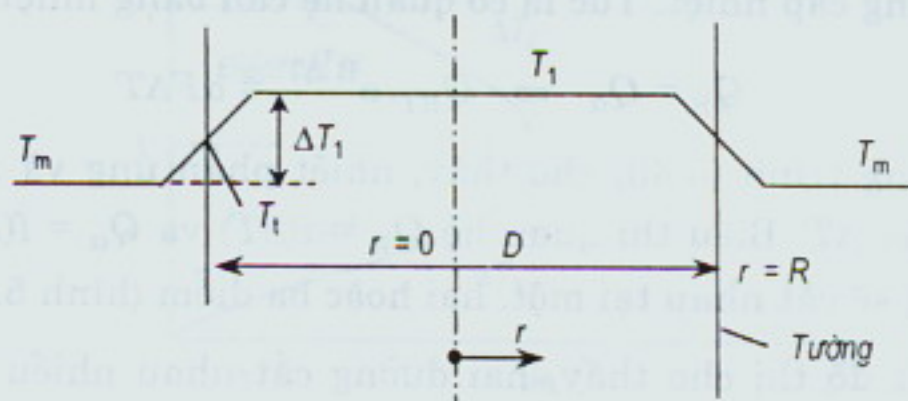


Hình 5.4. Quan hệ $U = f(T)$ ở phản ứng toả nhiệt và thu nhiệt

Để đảm bảo điều kiện đẳng nhiệt cần tìm quan hệ cân bằng giữa nhiệt phản ứng và nhiệt cấp, tức là dựa vào phương trình:

$$O = \alpha F \Delta T + r(-\Delta H) V_R \quad (5.44)$$

Để đơn giản khi tính toán cho $T_o = T_1$, tức hỗn hợp vào ở nhiệt độ phản ứng. Hình 5.5 biểu thị sự phân bố nhiệt độ trong không gian phản ứng.



Hình 5.5. Phân bố nhiệt độ phản ứng trong thiết bị trong điều kiện đẳng nhiệt

Nhiệt phản ứng: $Q_R = r(-\Delta H) V_R$

Với vận tốc phản ứng: $r = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} f(C)$

Nhiệt phản ứng được tính:

$$Q_R = A \cdot (-\Delta H) V_R \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}} f(C) \quad (5.45)$$

Ở phản ứng toả nhiệt, nhiệt độ của tường $T_t < T_1$, nên nhiệt năng tính theo nhiệt độ ở tường $Q_{RT} < Q_R$:

$$Q_{RT} = A.(-\Delta H)V_R. e^{-\frac{E}{RT_t}} f(C) \quad (5.46)$$

Vậy tỷ số:

$$\frac{Q_R}{Q_{RT}} = e^{\left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_t} \right) \right]} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{T_1 - T_t}{T_1 T_t} \right)} \quad (5.47)$$

Vì điều kiện đẳng nhiệt, nên sự khác biệt giữa T_1 và T_t rất bé, do đó có thể tính gần đúng $T_1 T_t = T_t^2$. Phương trình (5.47) có dạng đơn giản:

$$\frac{Q_R}{Q_{RT}} = e^{\frac{E}{RT_t^2} \Delta T} = e^{B^* \Delta T} \quad (5.48)$$

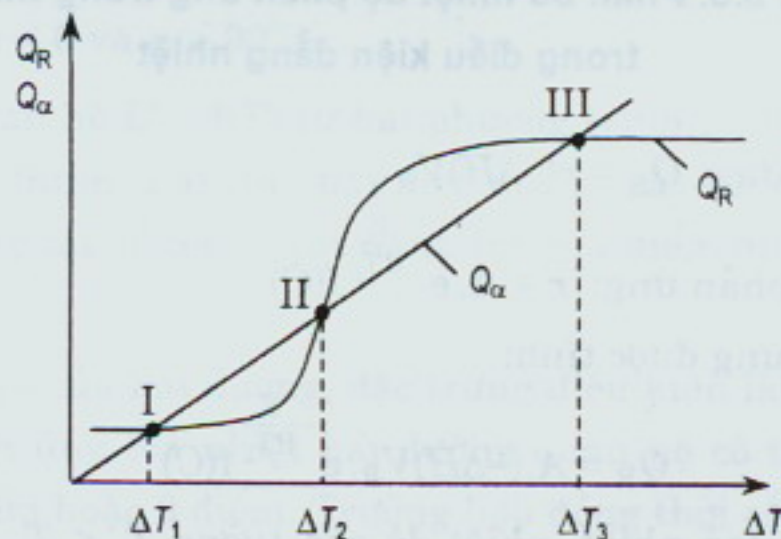
với $B^* = \frac{E}{RT_t^2}$ (1/độ).

Biểu thức $B^* \Delta T$ là đặc trưng nhiệt độ của thiết bị đẳng nhiệt, là đại lượng không thứ nguyên. Điều kiện đẳng nhiệt chỉ đạt được khi nhiệt phản ứng được cung vào (với phản ứng thu nhiệt) và lấy ra (với phản ứng tỏa nhiệt) bằng cấp nhiệt. Tức là có quan hệ cân bằng nhiệt lượng:

$$Q_R = Q_\alpha \Rightarrow Q_{RT} \cdot e^{B^* \Delta T} = \alpha F \Delta T \quad (5.49)$$

Từ phương trình (5.49) cho thấy, nhiệt phản ứng và nhiệt cấp đều phụ thuộc vào ΔT . Biểu thị quan hệ $Q_R = f(\Delta T)$ và $Q_\alpha = f(\Delta T)$ trên cùng đồ thị, chúng sẽ cắt nhau tại một, hai hoặc ba điểm (hình 5.6).

Quan sát đồ thị cho thấy, hai đường cắt nhau nhiều nhất 3 điểm. Đường Q_α đi qua gốc tọa độ và có độ dốc α với $\text{tg} \alpha = \alpha F$.



Hình 5.6. Đồ thị quan hệ $Q_R, Q_\alpha = f(\Delta T)$

Đối với quá trình toả nhiệt Q_α tỷ lệ thuận với ΔT , nhưng ở quá trình thu nhiệt thì Q_α tỷ lệ nghịch với ΔT . Q_R tỷ lệ thuận với ΔT , và cắt với đường Q_α ở các điểm I, II và III theo sự tăng của ΔT . Trong thực tế với quá trình đẳng nhiệt ΔT phải rất bé, vì vậy coi như không tồn tại, do không đảm bảo điều kiện làm việc của thiết bị.

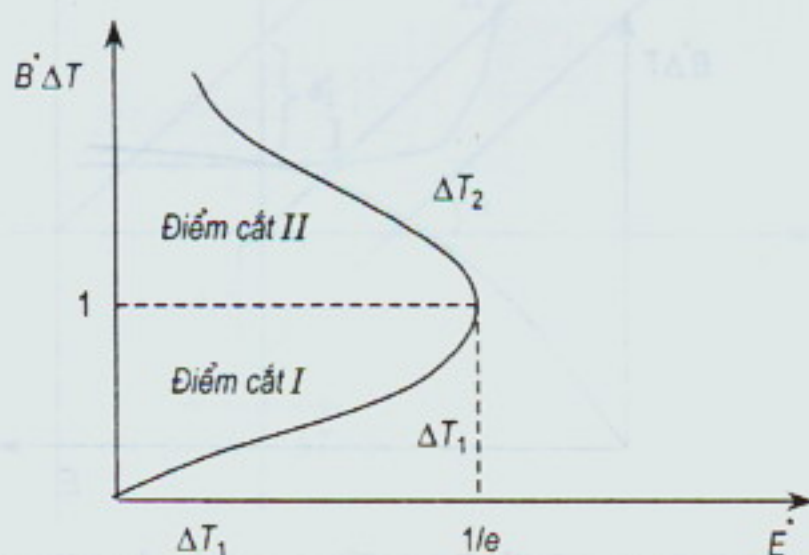
Xét điểm I và II. Từ phương trình (5.49) rút ra:

$$\frac{Q_{Rt}}{\alpha F} = \frac{\Delta T}{e^{B^* \Delta T}} \quad (5.50)$$

Nhân hai vế cho B^* được:

$$\frac{B^* Q_{Rt}}{\alpha F} = \frac{B^* \Delta T}{e^{B^* \Delta T}} = E^* \quad (5.51)$$

E^* là đại lượng không thứ nguyên. Lập quan hệ giữa $B^* \Delta T$ và E^* theo đồ thị hình 5.7.



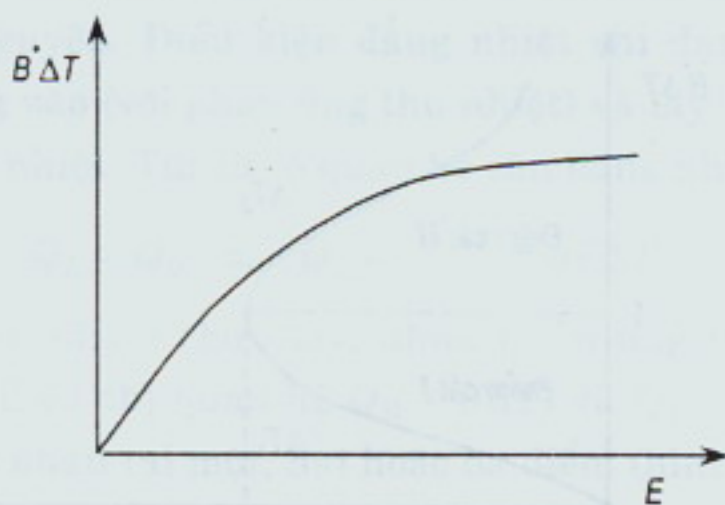
Hình 5.7. Đồ thị biểu diễn quan hệ $B^* \Delta T = f(E^*)$

Giá trị cực đại của E^* là $1/e = 0,368$ ở $B^* \Delta T = 1$. Phần bên dưới của điểm cực đại là phạm vi của vùng I, còn phần bên trên là phạm vi của vùng II. Ứng với giá trị $E^* < E^*_{\max} < 0,368$ luôn có hai giá trị của $B^* \Delta T$. Tại điểm cắt I có $B^* \Delta T < 1$, còn ở điểm cắt II thì $B^* \Delta T > 1$.

Theo quan hệ giữa Q_R và Q_α (hình 5.6) cho thấy, thiết bị chỉ có thể làm việc ổn định ở điểm cắt I. Vì phía trước của điểm cắt I đường thẳng nằm dưới đường cong, có nghĩa là khi hiệu số nhiệt độ ΔT bé hơn ΔT_1 thì nhiệt lượng do phản ứng sinh ra lớn hơn lượng nhiệt toả ra môi trường, do đó ΔT tiếp tục tăng đến ΔT_1 . Ngược lại trường hợp ΔT lớn hơn ΔT_1 có

đường thẳng nằm trên đường cong, có nghĩa là lượng nhiệt lấy đi lớn hơn nhiệt lượng do phản ứng tỏa ra, nên ΔT giảm đến ΔT_I . Nếu ΔT vượt quá điểm cắt II, thì nó không quay lại ΔT_{II} mà tiếp tục tăng cho đến ΔT_{III} . Mặt khác $\Delta T > \Delta T_{III}$ thì nó lại giảm để trở lại ΔT_{III} (nguyên nhân hoàn toàn giống như cách giải thích ở điểm cắt I). Như vậy tại điểm cắt II thiết bị cũng làm việc ổn định, song không bảo đảm điều kiện đẳng nhiệt vì ΔT_{III} lớn. Tại điểm II có ΔT_{II} thiết bị làm việc kém bền vững. Giá trị ΔT_{III} lớn và $E^* > 0,368$ thiết bị làm việc ổn định trong điều kiện đoạn nhiệt.

Ở thiết bị phản ứng thu nhiệt, cần cung cấp cho phản ứng một lượng nhiệt tương ứng với nhiệt phản ứng. Trong trường hợp này giữa đường thẳng và đường cong có một điểm cắt duy nhất và tại đó thiết bị làm việc luôn ổn định. Phương trình (5.51) cho phản ứng thu nhiệt được biểu thị ở hình 5.8.



Hình 5.8. Quan hệ $B^* \Delta T = f(E)$ cho phản ứng thu nhiệt

Trường hợp hỗn hợp đầu vào tháp có nhiệt độ $T_o \neq T_1$ là nhiệt phản ứng, thì cần lưu ý đến lượng nhiệt do dòng đối lưu mang đến. Khi đó phương trình cân bằng nhiệt lượng có dạng:

$$0 = Q_R + Q_a + Q_K \quad (5.52)$$

trong đó: Q_K - nhiệt lượng của dòng đối lưu được tính:

$$Q_K = (\dot{V} \rho C_P T)_1 - (\dot{V} \rho C_P T)_o \quad (5.53)$$

Nếu $(\dot{V} \rho C_P)_1 = (\dot{V} \rho C_P)_o$ thì:

$$Q_K = \dot{V} \rho C_P (T_1 - T_o) \quad (5.54)$$

Triển khai theo $\Delta T = T_1 - T_t$ được:

$$Q_K = \dot{V}\rho C_P(T_t - T_o) + \dot{V}\rho C_P(T_1 - T_t) \quad (5.55)$$

Vậy lượng nhiệt chung được trao đổi qua dòng đối lưu và dòng cấp:

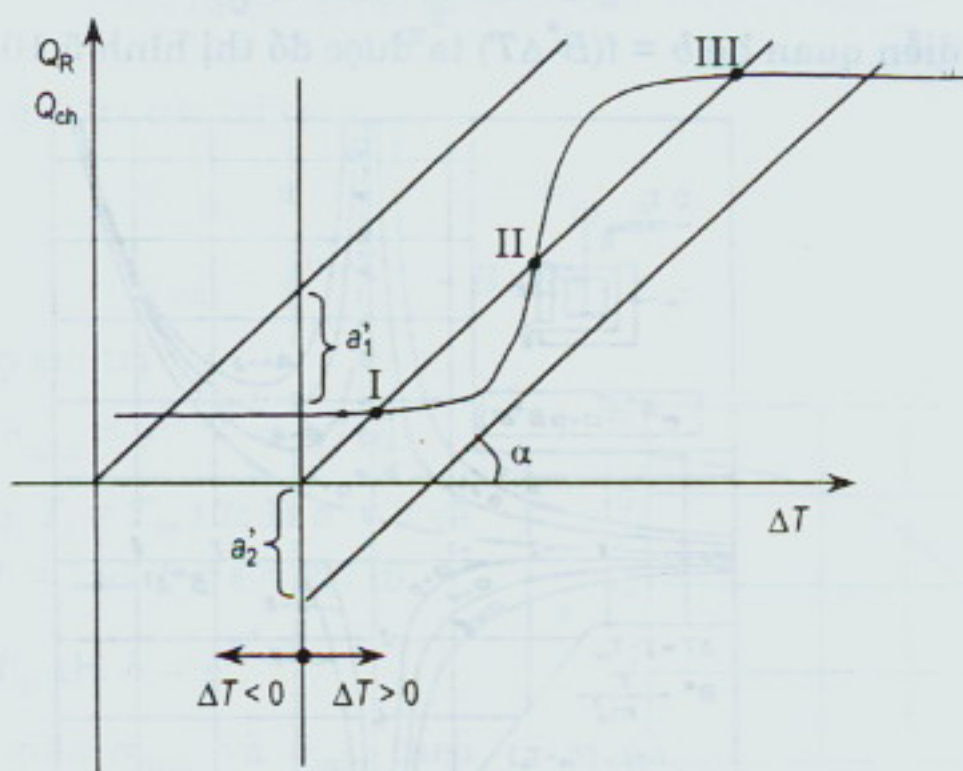
$$Q_{ch} = Q_K + Q_\alpha = \dot{V}\rho C_P(T_t - T_o) + (\alpha F + \dot{V}\rho C_P)\Delta T \quad (5.56)$$

Đặt $a' = \dot{V}\rho C_P(T_t - T_o)$ và $b' = \alpha F + \dot{V}\rho C_P$.

Phương trình (5.56) có dạng đường thẳng:

$$Q_{ch} = a' + b'\Delta T \quad (5.57)$$

Đồ thị quan hệ giữa Q_R và Q_{ch} với ΔT được biểu thị ở hình 5.9.



Hình 5.9. Quan hệ Q_R , $Q_{ch} = f(\Delta T)$, khi $T_o \neq T_t$

và có quan hệ của dòng đối lưu:

$$a'_1 = \dot{V}\rho C_P(T_t - T_o), \text{ khi } T_o < T_t;$$

$$a'_2 = \dot{V}\rho C_P(T_t - T_o), \text{ khi } T_o > T_t;$$

$$b' = \alpha F + \dot{V}\rho C_P = \text{tg}\alpha$$

Trong điều kiện đẳng nhiệt: $Q_R = Q_{ch}$, tức là:

$$Q_{Rt} \cdot e^{B\Delta T} = \dot{V}\rho C_P(T_t - T_o) + (\alpha F + \dot{V}\rho C_P)\Delta T \quad (5.58)$$

hoặc:

$$Q_{Rt} \cdot e^{B\Delta T} = a' + b'\Delta T \quad (5.59)$$

Biến đổi tiếp tục được:

$$e^{B^* \Delta T} = \frac{a'}{Q_{Rt}} + \frac{b'}{Q_{Rt}} \cdot \frac{B^*}{B^*} \cdot \Delta T \quad (5.60)$$

đặt: $a = \frac{a'}{Q_{Rt}}$; $b = \frac{b'}{B^* Q_{Rt}}$ và $Da_{III} = \frac{1}{a}$.

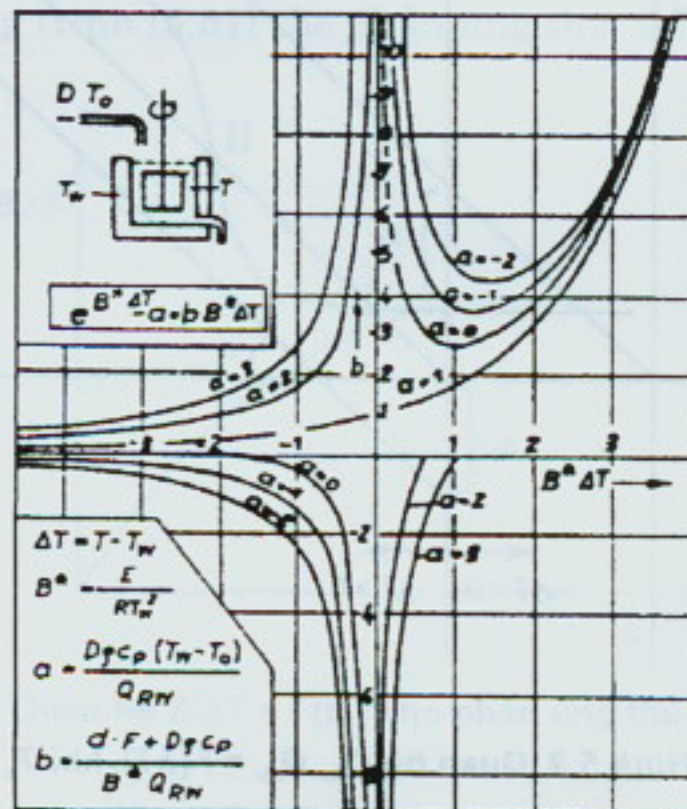
Với Da_{III} là chuẩn số Damköhler III được định nghĩa qua quan hệ:

$$Da_{III} = \frac{\text{Nhiệt phản ứng}}{\text{Nhiệt đối lưu}}$$

Phương trình (5.60) có dạng:

$$b = \frac{e^{B^* \Delta T} - a}{B^* \Delta T} \quad (5.61)$$

Biểu diễn quan hệ $b = f(B^* \Delta T)$ ta được đồ thị hình 5.10.



Hình 5.10. Đồ thị biểu thị $b = f(B^* \Delta T)$, a là thông số

Qua đồ thị xác định được hiệu số nhiệt độ giữa không gian phản ứng và thành thiết bị. Gồm các trường hợp sau đây đối với phản ứng tỏa nhiệt và thu nhiệt:

1) $b > 0$ (phản ứng tỏa nhiệt), tại

$$b = 1, a = 1 \rightarrow \Delta T = 0$$

$$a < 0 \rightarrow \Delta T > 0$$

$$a > 0 \rightarrow \Delta T < 0$$

2) $b < 0$ (phản ứng thu nhiệt)

$$a < 0 \rightarrow \Delta T < 0$$

$$a > 0 \rightarrow \Delta T > 0$$

Đặt $b = y$ và $(B^* \Delta T) = x$, giá trị cực trị của quan hệ $y = f(x)$ được tính theo công thức:

$$y = \frac{e^x - a}{x} \quad (5.62)$$

Lấy đạo hàm của y theo x đặt bằng không (0) xác định được cực trị:

$$dy = \frac{e^x(1-x) - a}{x^2} = 0 \quad (5.63)$$

Tính được giá trị cực trị tại $a_{\max}$:

$$a_{\max} = e^x(1-x), \text{ tức là}$$

$$a_{\max} = e^{B^* \Delta T} (1 - B^* \Delta T) \quad (5.64)$$

Tại $a_{\max}$ có giá trị

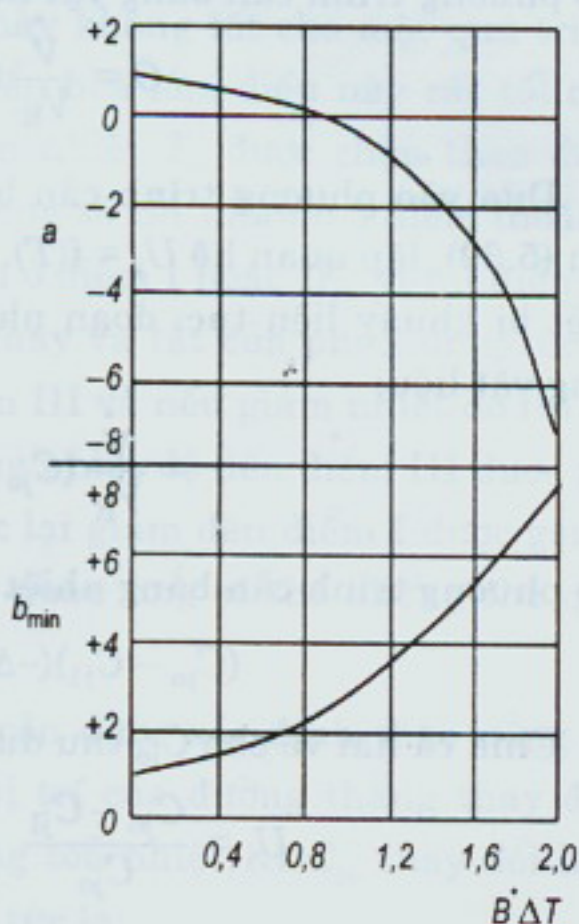
$$b_{\min} = e^{B^* \Delta T} = 2,718.$$

Trường hợp $T_t = T_o$, tức là $a' = 0$ và $a = 0$, thì $B^* \Delta T = 1$ và $b = e = 2,718$.

Nếu $T_t \neq T_o$, thì $b = e^{B^* \Delta T}$.

Quan hệ giữa $a_{\max}$ và $b_{\min}$ theo $B^* \Delta T$ được thể hiện ở hình 5.11.

Từ đồ thị hình 5.11 dễ dàng tính giá trị thích hợp của ΔT . Trong trường hợp phản ứng tỏa nhiệt $a > a_{\max}$, $b > b_{\min}$, nhiệt độ phản ứng tăng đến khi đạt cân bằng. Đối với phản ứng thu nhiệt không tồn tại cực trị. Khi $a \gg 1$, sẽ có chênh lệch nhiệt độ giữa T_t và T_o của hỗn hợp phản ứng lúc đầu quá lớn. Nhiệt tải qua dòng đối lưu lớn hơn nhiều so với nhiệt phản ứng. Giá trị ΔT được tính theo công thức:



Hình 5.11. Quan hệ $a, b = f(B^* \Delta T)$

với $a = (V\rho C_p)(T_t - T_o) / Q_{Rt}$

$b = (\alpha F + V\rho C_p) / B^* Q_{Rt}$

$$\Delta T = \frac{-a}{bB^*} = -\frac{a'}{b'} \quad (5.65)$$

cụ thể:

$$\Delta T = \frac{\dot{V}\rho C_P(T_o - T_t)}{\alpha F + \dot{V}\rho C_P} \quad (5.66)$$

5.3.3. Thiết bị khuấy liên tục, đoạn nhiệt

Đối với thiết bị khuấy trộn liên tục, đoạn nhiệt, không tồn tại quá trình cấp nhiệt, nên phương trình cân bằng nhiệt lượng có dạng:

$$O = -[(\dot{V}\rho C_P T)_1 - (\dot{V}\rho C_P T)_o] + rV_R(-\Delta H) \quad (5.67)$$

Nếu coi $\dot{V}$, ρ , C_P không đổi trong quá trình phản ứng, phương trình (5.67) có dạng đơn giản hơn:

$$O = \dot{V}\rho C_P(T_1 - T_o) + rV_R(-\Delta H) \quad (5.68)$$

Phương trình vận tốc phản ứng đơn giản bậc một dạng $r = kC$, thay vào phương trình cân bằng vật liệu trong thiết bị khuấy lý tưởng:

$$O = \frac{\dot{V}}{V_R}(C_{j0} - C_{j1}) + v_j r \quad (5.69)$$

Dựa vào phương trình cân bằng nhiệt lượng (5.68) và cân bằng vật liệu (5.69), lập quan hệ $U_j = f(T)$, sẽ xác định được chế độ làm việc đối với thiết bị khuấy liên tục, đoạn nhiệt. Thay giá trị r từ phương trình cân bằng vật liệu:

$$r = \frac{\dot{V}}{V_R}(C_{j0} - C_{j1}), \quad \text{với } v_j = -1$$

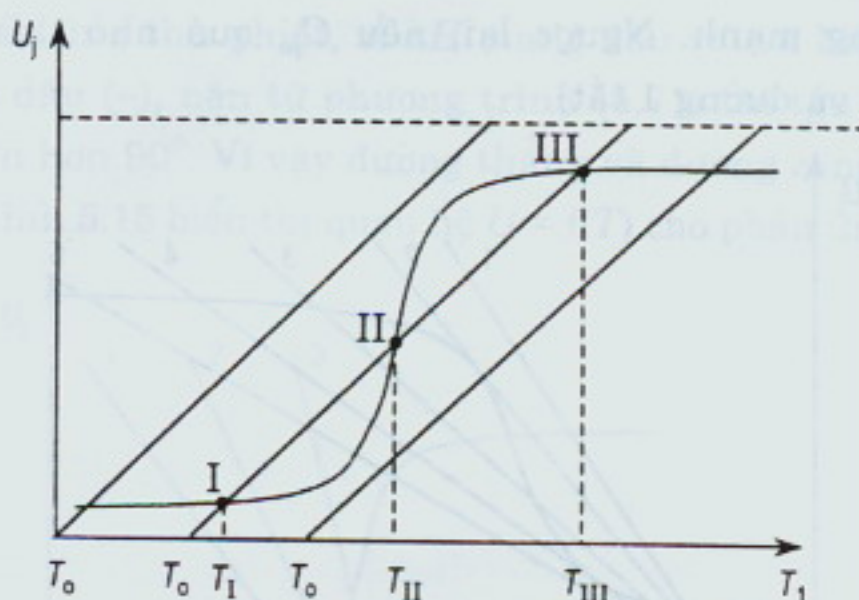
vào phương trình cân bằng nhiệt lượng được:

$$(C_{j0} - C_{j1})(-\Delta H) = \rho C_P(T_1 - T_o) \quad (5.70)$$

Chia cả hai vế cho C_{j0} thu được quan hệ $U_j = f(T)$:

$$U_j = \frac{C_{j0} - C_{j1}}{C_{j0}} = \frac{\rho C_P}{(-\Delta H)C_{j0}}(T_1 - T_o) \quad (5.71)$$

Phương trình (5.71) có dạng đường thẳng, nên kết hợp với phương trình (5.36) có dạng đường cong, chúng sẽ cắt nhau nhiều nhất ba điểm (hình 5.12).



Hình 5.12. Đồ thị quan hệ $U_j = f(T)$

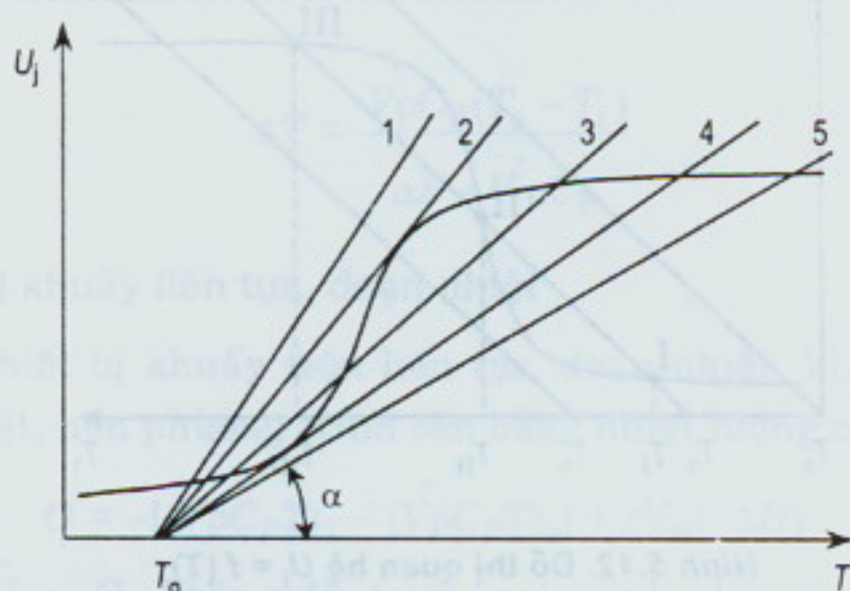
T_0 thay đổi, đường thẳng sẽ xô dịch song song nhau. Điều kiện làm việc của thiết bị tương ứng với các điểm cắt nhau giữa đường cong và đường thẳng. Tại T_0 quá lớn hoặc quá bé chúng chỉ cắt nhau tại một điểm duy nhất. Ở đó thiết bị làm việc luôn ổn định. Tuy nhiên, nếu T_0 quá bé sẽ cho độ chuyển hoá nhỏ, điều này không tốt cho một quá trình chuyển hoá, còn ở T_0 lớn sẽ cho độ chuyển hoá lớn, điều này rất tốt cho một phản ứng. Song với phản ứng đoạn nhiệt T_0 được chọn theo điều kiện cho phép. Vậy ở T_0 vừa phải hai đường sẽ cắt nhau ở 3 điểm (hoặc 2 điểm). Trong thực tế quá trình chỉ xảy ra ở điểm I hoặc III, vì tại điểm II thiết bị làm việc kém bền vững, do tính cháy và tắt của phản ứng, tức là nếu tăng nhiệt độ thì nó tiến hành ở điểm III và nếu giảm nhiệt độ thì nó tiến hành ở điểm I. Vì vậy, quá trình tăng nhiệt độ đến điểm III được gọi là quá trình cháy của phản ứng và ngược lại giảm đến điểm I được gọi là quá trình tắt. Hiện tượng cháy - tắt của phản ứng có thể khống chế qua thay đổi nhiệt độ đầu T_0 .

Ngoài nhiệt độ, điều kiện làm việc còn được xác định theo nồng độ đầu C_{j0} . Sự thay đổi của C_{j0} cũng làm vị trí của đường thẳng thay đổi, hình 5.13 biểu diễn trường hợp phản ứng toả nhiệt, vì C_{j0} thay đổi làm thay đổi góc nghiêng α của đường thẳng, tức là:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\rho C_P}{C_{j0}(-\Delta H)}$$

Cụ thể C_{j0} tăng góc α giảm, có nghĩa là C_{j0} càng lớn sự cháy của

phản ứng càng mạnh. Ngược lại, nếu C_{jo} quá nhỏ thì phản ứng tắt (đường 5 cháy và đường 1 tắt).

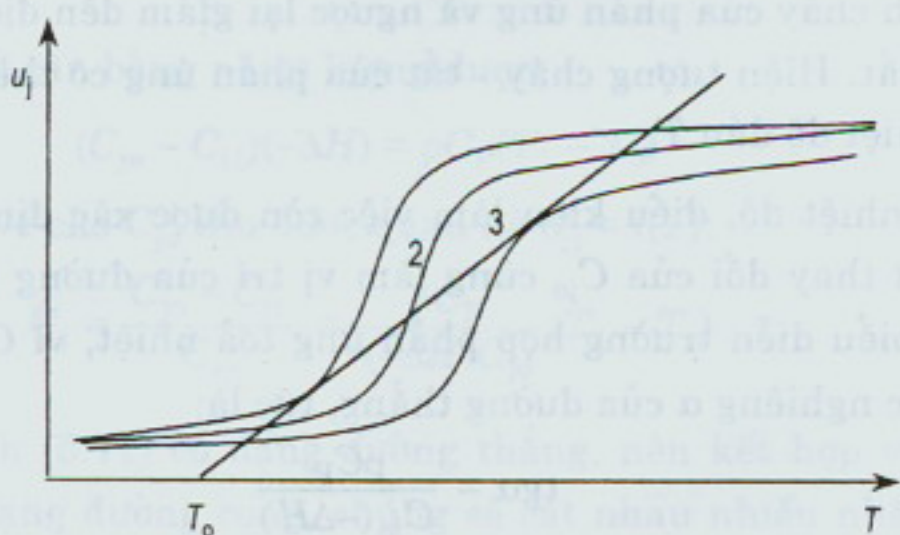


Hình 5.13. Sự thay đổi của đường thẳng theo C_{jo}

Đường 2 và 4 có điểm tiếp tuyến với đường cong. Tại đó thiết bị làm việc bền vững.

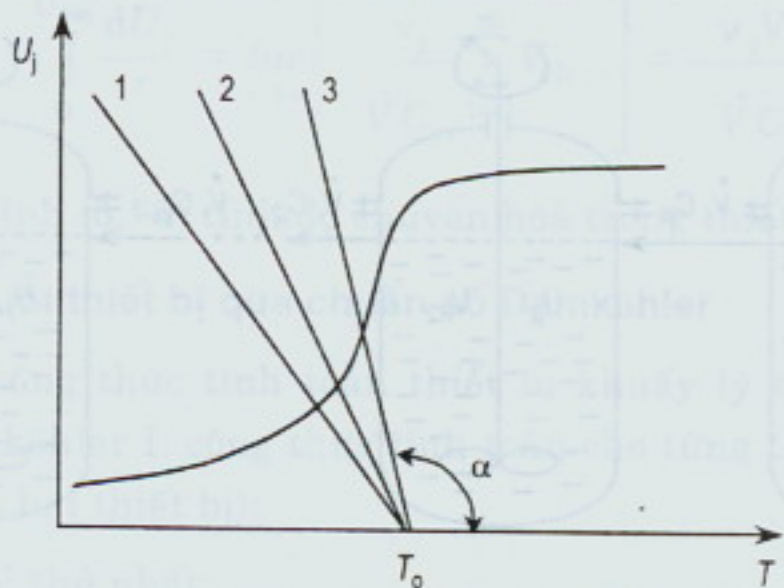
Ngoài T_o , C_{jo} cũng có thể thay đổi lưu lượng $\dot{V}$. Lưu lượng $\dot{V}$ thay đổi không ảnh hưởng đến đường thẳng, song làm thay đổi vị trí của đường cong. Theo phương trình (5.36) U_j tăng khi $\dot{V}$ giảm và ngược lại. Đường cong sẽ xô dịch về phải phải theo chiều tăng của nhiệt độ. Hình 5.14 thể hiện vị trí của đường cong khi lưu lượng thay đổi.

Những khả năng đã nêu cho phép làm thay đổi chế độ làm việc của thiết bị. Tuy nhiên trong thực tế, khi vận dụng phải tùy thuộc yêu cầu cụ thể và phải đạt được hiệu quả kinh tế cao.



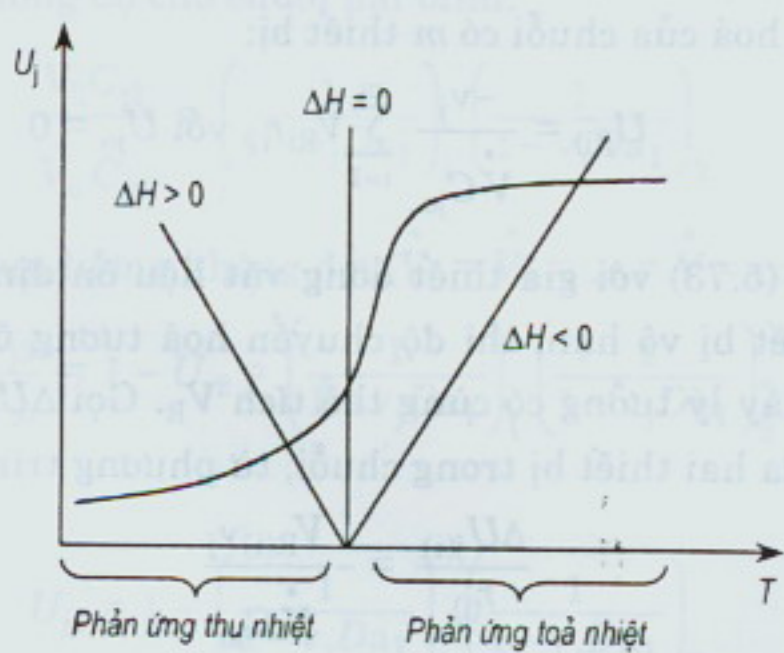
Hình 5.14. Ảnh hưởng của lưu lượng $\dot{V}$ đến vị trí đường cong

Đối với phản ứng thu nhiệt, vì ΔH mang dấu (+) và hiệu số nhiệt độ $(T_1 - T_0)$ mang dấu (-), nên từ phương trình (5.71) thì $\tan \alpha$ có giá trị âm, tức là α luôn lớn hơn 90° . Vì vậy đường thẳng và đường cong chỉ cắt nhau tại một điểm. Hình 5.15 biểu thị quan hệ $U = f(T)$ cho phản ứng thu nhiệt.



Hình 5.15. Quan hệ $U = f(T)$ cho phản ứng thu nhiệt

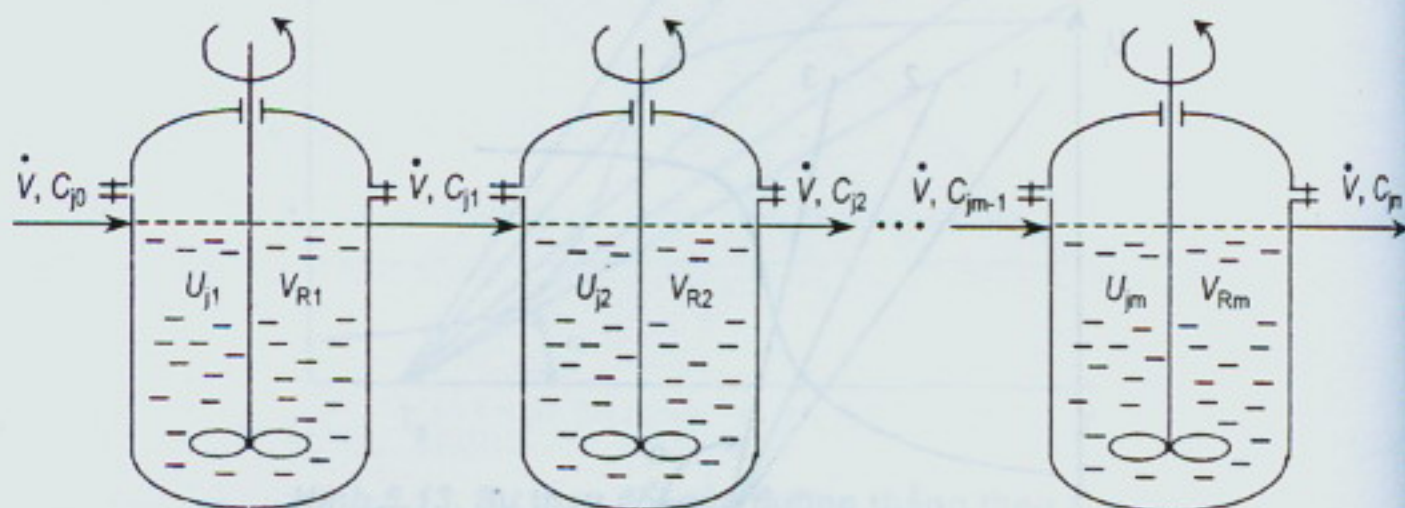
Tương tự như phản ứng toả nhiệt, C_{j0} thay đổi làm thay đổi hệ số góc của đường thẳng. C_{j0} tăng, đường thẳng thay đổi từ 3 đến 1. Tuy nhiên giữa hai đường chỉ có một điểm cắt, tức là thiết bị luôn làm việc bền vững và chế độ làm việc được xác định tại điểm gặp nhau. Giá trị ΔH quyết định cho phản ứng toả nhiệt hoặc thu nhiệt. Hình 5.16 chỉ ra giới hạn của phản ứng toả nhiệt và thu nhiệt theo ΔH .



Hình 5.16. Quan hệ $U_i = f(T)$ cho phản ứng thu và toả nhiệt theo ΔH

5.4. CHUỖI THIẾT BỊ KHUẤY LÝ TƯỞNG

Nhiều thiết bị khuấy liên tục, ổn định mắc nối tiếp nhau tạo thành chuỗi thiết bị khuấy lý tưởng. Dòng vật liệu vào thiết bị sau là sản phẩm của thiết bị trước. Chuỗi m thiết bị khuấy được biểu thị trong hình 5.17.



Hình 5.17. Chuỗi bình khuấy lý tưởng

Từ phương trình cân bằng vật liệu cho thiết bị khuấy lý tưởng ổn định:

$$0 = \dot{V}(C_{j0} - C_{j1}) + v_j r V_R$$

Rút ra công thức tính độ chuyển hoá của thiết bị thứ m trong chuỗi m thiết bị:

$$U_{jm} = U_{j(m-1)} - \frac{v_j r_m V_{Rm}}{\dot{V} C_{j0}} \quad (5.72)$$

Độ chuyển hoá của chuỗi có m thiết bị:

$$U_{j(i)} = \frac{-v_j}{\dot{V} C_{j0}} \cdot \sum_{i=1}^m V_{Ri} r_i, \text{ với } U_{j0} = 0 \quad (5.73)$$

Công thức (5.73) với giả thiết dòng vật liệu ổn định, $\dot{V} = \text{const.}$ Khi chuỗi có số thiết bị vô hạn, thì độ chuyển hoá tương ứng với độ chuyển hoá của tháp đẩy lý tưởng có cùng thể tích V_R . Gọi ΔU_j là chênh lệch độ chuyển hoá giữa hai thiết bị trong chuỗi, từ phương trình (5.72) được:

$$\frac{\Delta U_{j(i)}}{r_{(i)}} = - \frac{V_{R(i)} v_j}{\dot{V} C_{j0}} \quad (5.74)$$

Khi số bình trong chuỗi lớn $i \rightarrow \infty$, thì $\Delta U_{j(i)} \rightarrow 0$, phương trình (5.74) được tính:

$$\lim_{\Delta U_j \rightarrow 0} \left[\sum_{i=0}^m \frac{\Delta U_{j(i)}}{r_{(i)}} \right] = \int_0^{U_{jm}} \frac{dU_j}{r}$$

Rút ra:

$$\int_0^{U_{jm}} \frac{dU_j}{r} = \lim_{i \rightarrow \infty} \left[-\frac{v_j}{\dot{V} C_{j0}} \sum_{i=0}^m V_{R(i)} \right] = -\frac{v_j V_R}{\dot{V} C_{j0}} \quad (5.75)$$

Phương trình (5.75) tính độ chuyển hoá trong thiết bị đẩy lý tưởng.

5.4.1. Tính chuỗi thiết bị qua chuẩn số Damköhler

Dựa vào công thức tính toán thiết bị khuấy lý tưởng liên tục qua chuẩn số Damköhler I, công thức tính toán cho từng thiết bị trong chuỗi (lấy chuỗi gồm hai thiết bị):

. Ở thiết bị thứ nhất:

$$\frac{\dot{V}_1 C_{j1}}{\dot{V}_0 C_{j0}} = \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_1$$

. Ở thiết bị thứ hai:

$$\frac{\dot{V}_2 C_{j2}}{\dot{V}_1 C_{j1}} = \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_2$$

Sự thay đổi nồng độ cho chuỗi hai bình:

$$\frac{\dot{V}_2 C_{j2}}{\dot{V}_0 C_{j0}} = \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_1 \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_2 \quad (5.76)$$

Trường hợp lưu lượng không đổi ($\dot{V}_0 = \dot{V}_1 = \dots = \dot{V} = \text{const}$) có:

$$\frac{C_{j2}}{C_{j0}} = 1 - U_{j2} = \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_1 \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_2 \quad (5.77)$$

Rút ra:

$$U_{j2} = 1 - \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_1 \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_2 \quad (5.78)$$

Đối với chuỗi m thiết bị, độ chuyển hoá được tính:

$$U_{j(m)} = 1 - \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_1 \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_2 \cdots \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_m \quad (5.79)$$

Tổng quát:

$$U_{j(i)} = 1 - \prod_{i=1}^m \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_{(i)} \quad (5.80)$$

với phản ứng đẳng tích trong chuỗi m thiết bị giống nhau, tức là $Da_I = \text{const}$, phương trình (5.80) có dạng:

$$U_{jm} = 1 - \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)^m \quad (5.81)$$

5.4.2. Tính gần đúng chuỗi thiết bị khuấy theo Denbigh

Qua tính toán Denbigh đưa ra kết luận: Độ chuyển hoá của chuỗi đạt cực đại, nếu các thiết bị trong chuỗi có quan hệ, thể tích thiết bị kế sau so với thể tích thiết bị phía trước bằng bậc của phản ứng.

Kết luận của Denbigh được Lecere minh hoạ qua các ví dụ sau:

Đặt: $V_1 = xV_R$, $V_2 = (1 - x)V_R$

trong đó: V_R - thể tích của chuỗi;

V_1, V_2 - thể tích của thiết bị thứ nhất và thứ hai trong chuỗi;

x - phần thể tích của thiết bị thứ nhất.

Theo phương trình tính độ chuyển hoá của chuỗi hai thiết bị:

$$U_{j2} = 1 - \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_1 \left(\frac{1}{1 - v_j Da_I} \right)_2 \quad (5.78)$$

với $(Da_I)_1 = \frac{kV_1}{\dot{V}}$ và $(Da_I)_2 = \frac{kV_2}{\dot{V}}$

Lấy đạo hàm U_{j2} theo x và đặt bằng 0 được:

$$x = \frac{1}{2}, \quad \text{tức} \quad \frac{V_2}{V_1} = 1$$

2) Phản ứng bậc 2, xảy ra trong chuỗi hai thiết bị.

Theo định nghĩa của vận tốc phản ứng bậc 2 có $r = kC_j^2$. Phương trình cân bằng vật liệu có dạng:

$$\frac{C_{j0}}{C_j} = 1 + \frac{kC_j^2 V_R}{\dot{V} C_j}, \quad v_j = -1$$

Cho từng thiết bị trong chuỗi có:

• Thiết bị thứ nhất: $C_{j0} - C_{j1} = \frac{kV_1}{\dot{V}} C_{j1}$

• Thiết bị thứ hai: $C_{j1} - C_{j2} = \frac{kV_2}{\dot{V}} C_{j2}$

1 của cái

Gọi x phần thể tích của thiết bị thứ nhất. Biểu thị nồng độ C_{j2} theo V_1 và V_2 có quan hệ:

$$C_{j2}^4 = \frac{C_{j0}}{\left(\frac{k}{\dot{V}}\right)^3 V_2^2 V_1} = \frac{C_{j0}}{\left(\frac{kV_R}{\dot{V}}\right)^3 (1-x)^2 x}$$

Lấy đạo hàm C_{j2} theo x, đặt bằng 0 được:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{V_2}{V_1} = 2$$

Leclerc cũng làm tương tự cho phản ứng bậc 3 và cũng nhận được kết quả tương tự $V_2/V_1 = 3$.

Ngoài ra còn có nhiều tác giả khác nghiên cứu quan hệ thể tích giữa các thiết bị trong chuỗi. Trong đó có kết luận của Szepe và Levenspiel; ở những phản ứng có độ chuyển hoá lớn, thì hiệu suất của chuỗi với các thiết bị có cùng thể tích không khác nhiều so với chuỗi với thiết bị có thể tích khác nhau theo quan hệ của bậc phản ứng như Denbigh đã nêu. Do đó, việc sử dụng chuỗi gồm nhiều thiết bị có cùng thể tích sẽ kinh tế hơn. Điều này đã được các tác giả trên chứng minh cho phản ứng bậc 2 hoặc 3 với độ chuyển hoá 85% và bậc 1,5 với độ chuyển hoá 95% cùng với chi phí chế tạo, lắp đặt, v.v... Tuy nhiên trong một số trường hợp đặc biệt việc dùng chuỗi có kích thước thiết bị khác nhau theo Denbigh có lợi hơn. Trong thực tế, để thoả mãn những kết luận của các tác giả trên, người ta thường chế tạo thiết bị đồng loạt, nhưng khi mắc vào chuỗi thì bảo đảm điều kiện của Denbigh. Hình 5.18 nêu cách mắc chuỗi 2 thiết bị theo Denbigh và theo các tác giả khác.

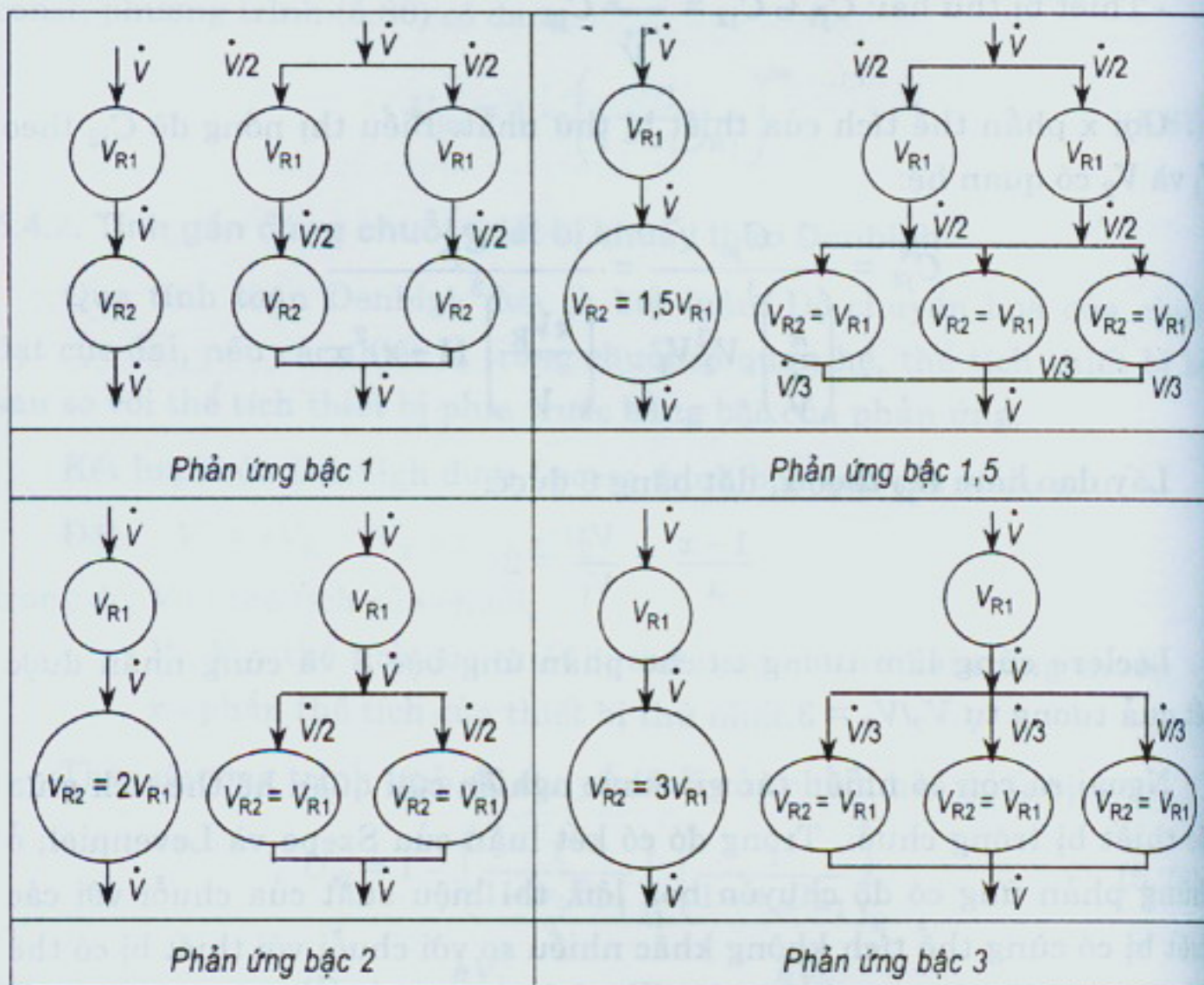
5.4.3. Tính số lượng thiết bị trong chuỗi

Để tính toán số lượng thiết bị hợp lý trong chuỗi có thể tiến hành theo nhiều cách khác nhau. Song có một số cách thông dụng sau đây:

5.4.3.1. Phương pháp Eldridge và Piret

Cho phản ứng bậc 2: $A + B \rightarrow \text{sản phẩm}$

Phương trình vận tốc phản ứng: $r = kC_A C_B$



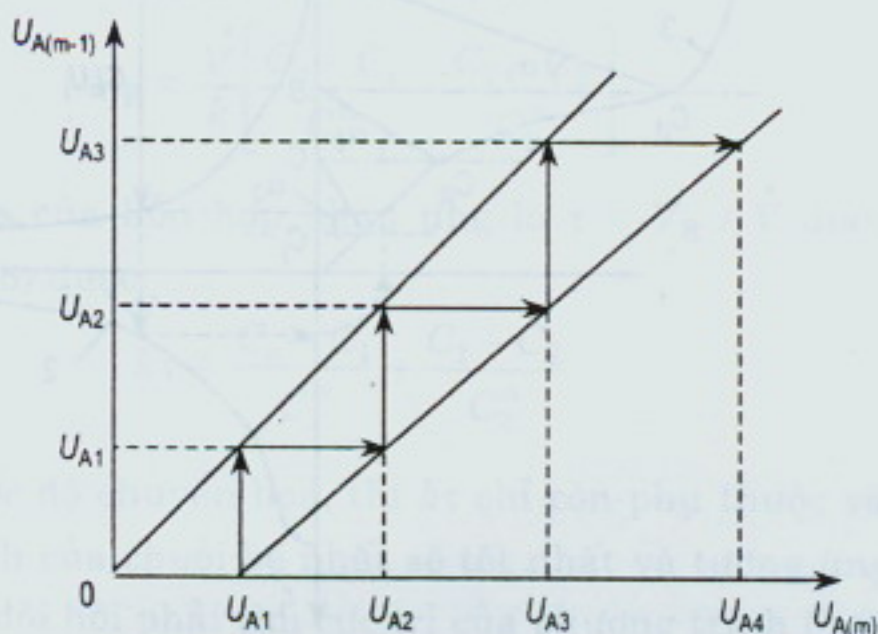
Hình 5.18. Cách mắc sơ đồ chuỗi hai thiết bị

Từ phương trình cân bằng vật liệu rút ra:

$$U_{A(m-1)} = U_{A(m)} + \frac{v_A V_{R(m)} r_{(m)}}{\dot{V} C_{A0}} \quad (5.82)$$

Giả thiết cấu tử B trong hỗn hợp phản ứng được dùng quá lượng, thì phản ứng có bậc bằng 1 và phương trình vận tốc sẽ đơn giản hơn. Từ phương trình (5.82), nếu biết được $r_{(m)}$ và tỷ số $V_{R(m)}/V_R$, thì có thể biểu diễn

quan hệ $U_{A(m-1)} = f(U_{A(m)})$ trên đồ thị hình 5.19. Quan hệ $U_{A(m-1)} = f(U_{A(m)})$ có dạng đường thẳng 1. Đường phân giác 2 là đường cân bằng của U_A . Tam giác tạo thành giữa hai đường tương ứng với một thiết bị, vì nó đặc trưng cho quá trình xảy ra trong thiết bị. Vì vậy, số thiết bị của chuỗi bằng số tam giác lập được.



Hình 5.19. Phương pháp đồ thị xác định số bình trong chuỗi theo quan hệ $U_{A(m-1)} = f(U_{A(m)})$

5.4.3.2. Phương pháp thực nghiệm

Tiến hành thí nghiệm trên thiết bị khuấy gián đoạn, có thể đo được nồng độ theo thời gian và xây dựng đồ thị $C = f(t)$. Từ số liệu thực nghiệm có đường cong 1 (hình 5.20). Lấy đạo hàm C theo t được:

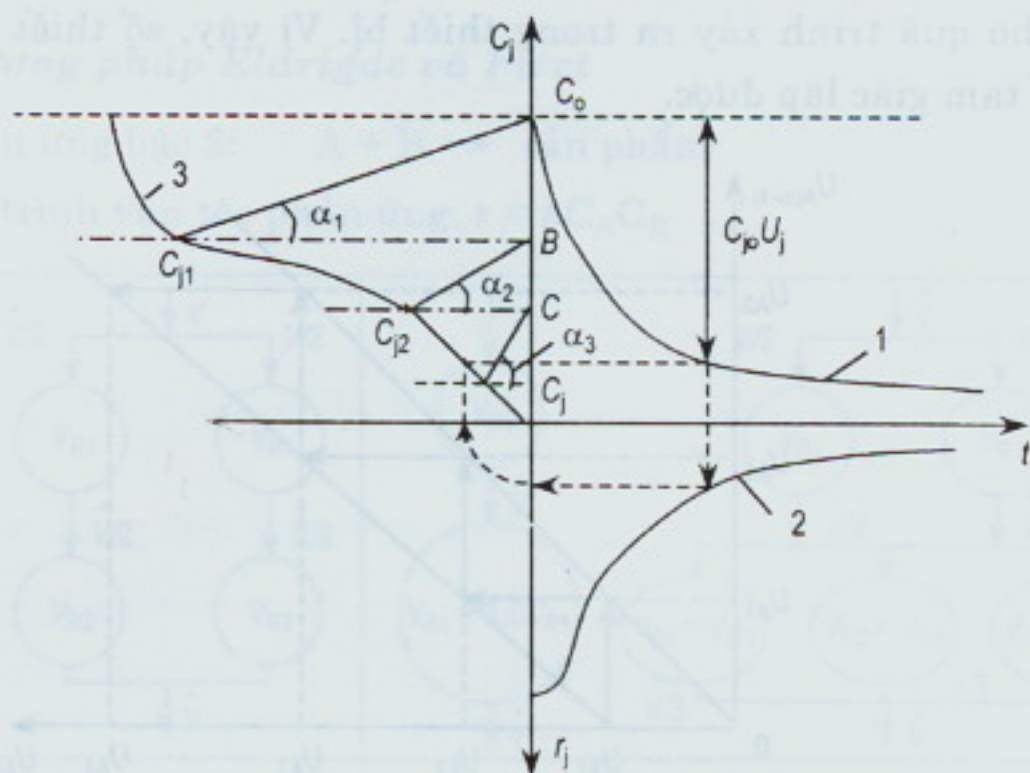
$$\frac{dC}{dt} = v_j r \quad (5.83)$$

Quan hệ (5.83) xác định được từ giá trị tiếp tuyến của đường cong 1. Từ đó lập quan hệ $r = f(t)$, đường 2 trong đồ thị hình 5.20, hoặc đường 3 theo quan hệ $r = f(C)$. Dựa vào phương trình cân bằng vật liệu và quan hệ $C_j = C_{j0}(1 - U_j)$ đã cho ta tính được quan hệ:

$$\frac{C_{j0} - C_j}{v_j r} = \frac{C_{j0}(U_{j1} - U_{j0})}{v_j r} = \tau \quad (5.84)$$

Tại điểm $A(0, C_{j0})$ trên đồ thị kẻ đường thẳng có góc $\alpha_1 = \arctg \tau_1$ cắt đường cong 3 tại C_{j1} . Từ C_{j1} kẻ đường song song trục hoành cắt trục tung tại B. Từ điểm $B(0, C_{j1})$ kẻ đường thẳng có góc $\alpha_2 = \arctg \tau_2$ cắt đường 3

tại C_{j2} . Cứ thế tiếp tục cho đến giá trị C_j tương ứng với U_j đã cho. Số tam giác có được chính là số thiết bị có trong chuỗi, hình 5.20 cho ta ba hình tam giác, tức là chuỗi có ba thiết bị.



Hình 5.20. Phương pháp xác định số thiết bị trong chuỗi từ số liệu thí nghiệm

So với phương pháp của Eldridge cách này có thuận lợi hơn và hiệu chỉnh được τ . Tuy nhiên các phương pháp đã nêu chỉ thích hợp tốt cho những phản ứng trong thiết bị đẳng nhiệt và vận tốc phản ứng chỉ phụ thuộc vào độ chuyển hoá mà không bị tác động của các yếu tố khác.

5.4.4. Thể tích thích hợp của từng thiết bị trong chuỗi

Có nhiều tài liệu đưa ra phương pháp tính thể tích hợp lý của từng thiết bị trong chuỗi. Song phương pháp được lưu ý nhất là của các tác giả Hartmann, Szepe và Levenspiel. Phương pháp này dựa vào phương trình cân bằng vật liệu. Ví dụ phương trình cân bằng vật liệu cho phản ứng bậc n ở thiết bị thứ m trong chuỗi có dạng:

$$C_{m-1} - C_m = \frac{V_{Rm}}{\dot{V}} C_m^n k \quad (5.85)$$

Thể tích của thiết bị thứ m V_{Rm} được tính:

$$V_{Rm} = \frac{C_{m-1} - C_m}{k C_m^n} \dot{V} \quad (5.86)$$

Thể tích chung của chuỗi (tổng thể tích của tất cả các thiết bị trong chuỗi):

$$V_R = \sum_{i=1}^m V_{Ri} \quad (5.87)$$

Cụ thể tính cho chuỗi gồm hai thiết bị có:

$$V_R = \frac{\dot{V}}{k} \left[\frac{C_0 - C_1}{C_1^n} + \frac{C_1 - C_2}{C_2^n} \right] \quad (5.88)$$

Thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng là $\tau = V_R / \dot{V}$ được thay vào phương trình (5.88) được:

$$k\tau = \frac{C_0 - C_1}{C_1^n} + \frac{C_1 - C_2}{C_2^n} \quad (5.89)$$

Nếu biết trước độ chuyển hoá, thì $k\tau$ chỉ còn phụ thuộc vào C_1 . Như vậy giá trị thể tích của chuỗi bé nhất sẽ tốt nhất và tương ứng thời gian lưu $\tau_{\min}$. Điều đó đòi hỏi phải tìm cực trị của phương trình (5.89) theo C_1 . Muốn vậy cần lấy đạo hàm $k\tau$ theo C_1 và đặt bằng 0.

$$\frac{d(k\tau)}{dC_1} = \frac{-C_1^n - n(C_0 - C_1)C_1^{n-1}}{C_1^{2n}} + \frac{1}{C_2^n} \quad (5.90)$$

Rút ra:

$$(n-1)C_1 - nC_0 + (C_1 / C_2)^n C_1 = 0 \quad (5.91)$$

Đặt $a_j = C_j / C_m$, thay vào phương trình (5.91) có:

$$a_1[(n-1) + a_1^n] = na_0 \quad (5.92)$$

Mở rộng cho chuỗi 3 thiết bị được hệ hai phương trình sau:

$$\left. \begin{aligned} a_2[(n-1) + a_2^n] &= na_1 \\ a_1[(n-1) + (a_1 / a_2)^n] &= na_0 \end{aligned} \right\} \quad (5.93)$$

Nếu biết trước độ chuyển hoá, hệ phương trình (5.93) chỉ phụ thuộc vào C_1 và C_2 . Nếu chuỗi có m thiết bị thì ta có hệ $(m-1)$ phương trình, viết tổng quát:

$$a_{i-1} \left[(n-1) + \left(\frac{a_{i-1}}{a_i} \right)^n \right] = na_{i-2} \quad (5.94)$$

với $i = 1, 2, \dots, m$.

Cách giải hệ phương trình (5.94) như sau:

Theo cách đặt trên thì $a_m = 1$. Chọn tùy ý giá trị a_{m-1} , các giá trị a_{m-2} đến a_0 tính được từ hệ phương trình (5.94).

Ngoài ra từ $U = \frac{C_0 - C_m}{C_0}$, nên $a_0 = \frac{C_0}{C_m}$ cũng biết trước. Vì vậy sau

khi tính được a_0 đem so với a_0 đã biết. Hai a_0 trùng nhau ta có kết quả đúng, nếu không ta chọn lại giá trị a_{m-1} . Biết được nồng độ C_1 , từ phương trình (5.86) ta xác định được thể tích của từng thiết bị trong chuỗi.

Cách làm tương tự, Hartmann, Szepe và Levenspiel thực hiện ở phản ứng đơn giản $A \rightarrow R$ có bậc phản ứng n cũng thu được phương trình dạng tương tự:

$$(C_1^*)^{n+1} + (n-1)C_2^n C_1^* - nC_0 C_2^n = 0 \quad (5.95)$$

Dấu (*) thể hiện C_1 ở điều kiện hợp lý của chuỗi.

Từ công thức tính độ chuyển hoá $U_m = 1 - \frac{C_m}{C_0}$, phương trình (5.95) có dạng:

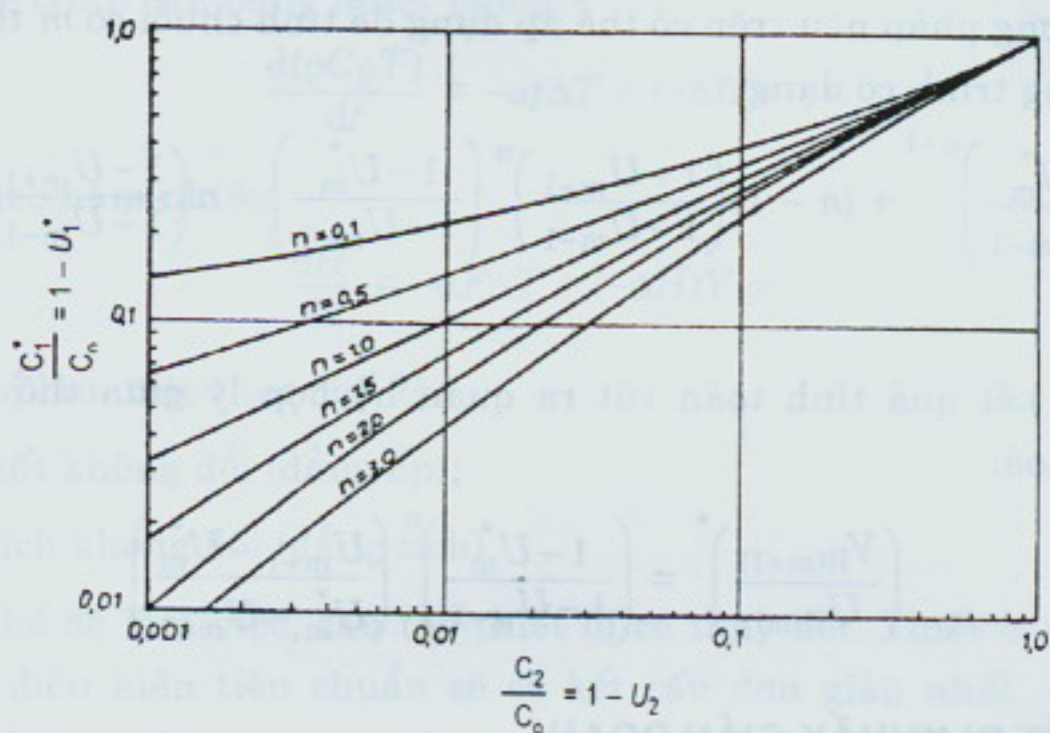
$$(1 - U_1^*)^{n+1} + (n-1)(1 - U_2)^n(1 - U_1^*) - n(1 - U_2)^n = 0 \quad (5.96)$$

Từ phương trình (5.96) cho thấy, độ chuyển hoá thích hợp U_1^* không phụ thuộc vào nồng độ đầu và vận tốc phản ứng, mà chỉ phụ thuộc vào nồng độ cuối và bậc của phản ứng.

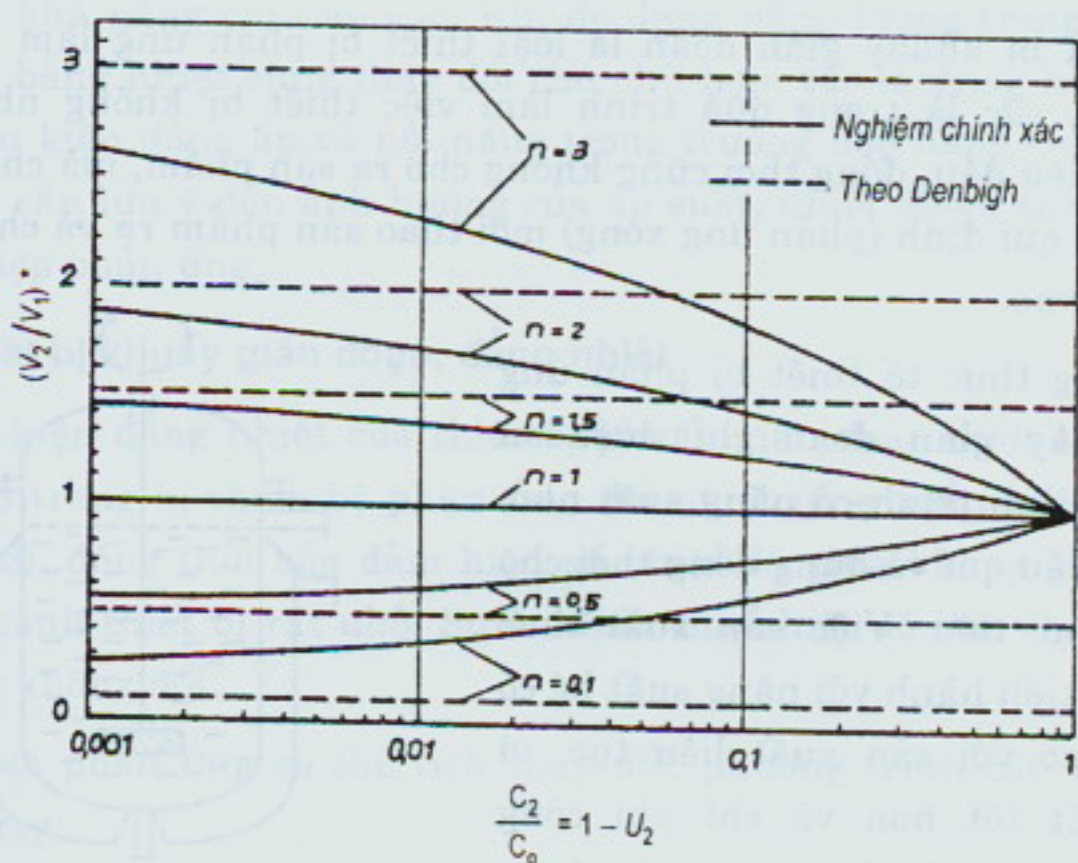
Khi $n = 1$ giải nghiệm của phương trình (5.96) dễ dàng. Ở các trường hợp $n \neq 1$, phương trình (5.96) được giải theo phương pháp lặp để xác định U_1^* với sự trợ giúp của máy tính điện tử. Kết quả thu được có quan hệ

$$\left(\frac{V_{R2}}{V_{R1}}\right)^* = \left(\frac{1 - U_1^*}{1 - U_2}\right)^n \left(\frac{U_2 - U_1^*}{U_1^*}\right) \quad (5.97)$$

Nếu biểu diễn quan hệ $1 - U_1^* = f(1 - U_2)$ ta có các đường cong trên đồ thị 5.21 với bậc phản ứng n là thông số. Quan hệ giữa tỷ số thể tích và độ chuyển hoá $\left(\frac{V_{R2}}{V_{R1}}\right) = f(1 - U_2)$ được biểu thị ở hình 5.22. Qua đồ thị ta thấy, ở độ chuyển hoá lớn quan hệ theo phương pháp Denbigh và giá trị tính gần xấp xỉ. Nhưng ở độ chuyển hoá nhỏ thì kết quả tính được xấp xỉ giá trị 1 và có sự phân biệt với phương pháp của Denbigh.



Hình 5.21. Quan hệ nồng độ trong chuỗi hai thiết bị



Hình 5.22. Quan hệ thể tích nồng độ trong chuỗi hai thiết bị

Phương trình thực nghiệm của các đường cong trên hình 5.22 có dạng ($n \neq 0$):

$$\left(\frac{V_{R2}}{V_{R1}} \right)^* = n - (n - 1)(1 - U_2)^{1/4} \quad (5.98)$$

Phương pháp nêu trên có thể áp dụng để tính chuỗi có m thiết bị, khi đó phương trình có dạng:

$$\left(\frac{1 - U_m^*}{1 - U_{m-1}} \right)^{n+1} + (n - 1) \left(\frac{1 + U_{m+1}}{1 - U_{m-1}} \right)^n \left(\frac{1 - U_m^*}{1 - U_{m-1}} \right) - n \left(\frac{1 - U_{m+1}}{1 - U_{m-1}} \right)^n = 0 \quad (5.99)$$

Qua kết quả tính toán rút ra quan hệ hợp lý giữa thể tích và độ chuyển hoá:

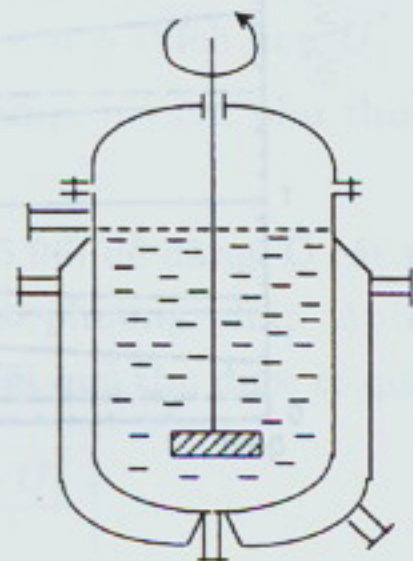
$$\left(\frac{V_{R(m+1)}}{V_{R(m)}} \right)^* = \left(\frac{1 - U_m^*}{1 - U_{m+1}} \right)^n \left(\frac{U_{m+1} - U_m^*}{U_m^* - U_{m-1}} \right) \quad (5.100)$$

5.5. THIẾT BỊ KHUẤY GIÁN ĐOẠN

5.5.1. Mô hình toán

Thiết bị khuấy gián đoạn là loại thiết bị phản ứng làm việc theo từng mẻ, tức là trong quá trình làm việc thiết bị không nhận thêm nguyên liệu đầu, đồng thời cũng không cho ra sản phẩm, mà chỉ sau một thời gian qui định (phản ứng xong) mới tháo sản phẩm ra và cho nguyên liệu đầu vào.

Trong thực tế thiết bị phản ứng loại khuấy gián đoạn chỉ được sử dụng khi lưu trình có năng suất nhỏ, nguyên liệu quý và dùng đồng thời cho nhiều mục tiêu. Việc sản xuất theo từng mẻ tiến hành với năng suất bé có lợi hơn so với sản xuất liên tục, vì hiệu suất tốt hơn và chi phí công trình rẻ hơn. Khuấy trộn có tác dụng làm đồng nhất hỗn hợp phản ứng, tức là có sự đồng nhất về nhiệt độ và nồng độ trong toàn không gian phản ứng.



Hình 5.23. Sơ đồ nguyên lý thiết bị khuấy gián đoạn hai vỏ

Phương trình cân bằng vật liệu cho thiết bị khuấy gián đoạn:

$$\frac{dC_j}{dt} = v_j r \quad (5.101)$$

Phương trình cân bằng nhiệt lượng:

$$\frac{d(\rho C_P T)}{dt} = -\alpha_f \Delta T + (-\Delta H)r \quad (5.102)$$

Viết theo hàm nhiệt:

$$\frac{dH}{dt} = -\alpha F \Delta T + (-\Delta H)V_R r \quad (5.103)$$

Thiết bị làm việc theo chế độ:

- Áp suất không đổi (đẳng áp);
- Thể tích không đổi (đẳng tích).

Theo chế độ làm việc, cấu tạo thiết bị có thay đổi. Thiết bị làm việc đẳng áp ở điều kiện tiêu chuẩn sẽ có kết cấu đơn giản nhất, như một chiếc bình hoặc thùng bình thường, có thể kín hoặc hở. Nếu thùng làm việc trong điều kiện đẳng tích, có thể áp suất thay đổi, nên thùng phải kín và có khả năng chịu áp cao. Khi đó dạng năng lượng trong phương trình cân bằng nhiệt cũng thay đổi cho phù hợp, tức là dùng hàm nhiệt trong điều kiện đẳng áp và nội năng trong trường hợp đẳng tích. Trong tính toán cần lưu ý đến ảnh hưởng của áp suất, nhiệt độ và thành phần của hỗn hợp phản ứng.

5.5.2. Thiết bị khuấy gián đoạn, đẳng nhiệt

Điều kiện đẳng nhiệt của thiết bị khuấy gián đoạn được thực hiện chỉ khi có trang bị thêm bộ phận trao đổi nhiệt (ống xoắn hoặc hai vỏ) (hình 5.23), đồng thời bảo đảm hiệu số nhiệt độ giữa không gian phản ứng và thành thiết bị rất nhỏ. Sự ổn định của nhiệt độ làm cho vận tốc phản ứng không đổi.

Đối với phản ứng có thể tích thay đổi, phương trình cân bằng vật liệu có dạng:

$$\frac{d(C_j V)}{dt} = v_j r V$$

hoặc:
$$\frac{dC_j}{dt} V + \frac{dV}{dt} C_j = v_j r V \quad (5.104)$$

Sự thay đổi của nồng độ theo thời gian được thể hiện:

$$\frac{dC_j}{dt} = v_j r - \frac{C_j}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (5.105)$$

Trong thực tế, đối với thiết bị khuấy, hỗn hợp phản ứng là chất lỏng nên luôn có thể tích không đổi, tức $dV/dt = 0$, vậy phương trình (5.105) có dạng:

$$\frac{dn_j}{dt} = v_j r V \quad (5.106)$$

Số mol của cấu tử j trong hỗn hợp phản ứng được tính:

$$n_j = n_{j0} + \frac{v_j}{|v_j|} n_{j0} U_j \quad (5.107)$$

Nên phương trình (5.104) có dạng:

$$\frac{dn_j}{dt} = \frac{v_j}{|v_j|} n_{j0} \frac{dU_j}{dt} = v_j r V \quad (5.108)$$

Từ tích phân:

$$\int_0^t dt = \frac{C_{j0}}{|v_j|} \int_0^{U_j} \frac{dU_j}{r}$$

Ta có thời gian phản ứng t :

$$t = \frac{C_{j0}}{|v_j|} \int_0^{U_j} \frac{dU_j}{r} \quad (5.109)$$

Phương trình (5.109) có nghiệm nếu biết được vận tốc phản ứng, hoặc quan hệ giữa vận tốc phản ứng và độ chuyển hoá.

Từ thời gian phản ứng tính được thể tích phản ứng, tức là được năng suất của mỗi mẻ làm việc của thiết bị. Tuy nhiên qua tính toán cho thấy, thời gian phản ứng không phụ thuộc vào thể tích thiết bị. Điều này hoàn toàn đúng trong điều kiện lý tưởng, vì trong thực tế hỗn hợp phản ứng không được khuấy trộn hoàn toàn. Do đó vận tốc phản ứng bị lệ thuộc vào nhiều yếu tố của thiết bị, như ảnh hưởng của hiệu ứng thành thiết bị, khả năng khuấy trộn, khả năng phân ly của hệ, sự thay đổi nhiệt độ trong thiết bị, v.v. Vì vậy, để bảo đảm năng suất thực tế cần đề cập đến yếu tố thiết bị và thời gian phản ứng.

5.5.3. Thiết bị khuấy gián đoạn, đoạn nhiệt

Điều kiện làm việc của thiết bị khuấy đoạn nhiệt:

$$1) -\text{div}(\vec{w} \cdot \rho C_P T) = 0$$

$$2) -\alpha f \Delta T = 0$$

$$3) \text{div}(\lambda \text{grad} T) = 0$$

Phương trình cân bằng nhiệt lượng:

$$\frac{d(\rho C_P T)}{dt} = r (-\Delta H) \quad (5.110)$$

Trường hợp ρ , C_P là hằng số, phương trình (5.110) có dạng:

$$\rho C_P \frac{dT}{dt} = r (-\Delta H) \quad (5.111)$$

Tương tự phương trình cân bằng vật liệu:

$$C_{j0} \frac{dU_j}{dt} = -v_j r \quad (5.112)$$

Với phản ứng có $v_j = -1$, có vận tốc phản ứng:

$$r = C_{j0} \frac{dU_j}{dt} \quad (5.113)$$

Kết hợp phương trình cân bằng nhiệt lượng và vật liệu có:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H) C_{j0}}{\rho C_P} \cdot \frac{dU_j}{dt} \quad (5.114)$$

Từ phương trình (5.114) xác định được quan hệ giữa nhiệt độ và độ chuyển hoá:

$$dT = \frac{(-\Delta H) C_{j0}}{\rho C_P} dU_j \quad (5.115)$$

Do tác dụng của cánh khuấy, trong không gian phản ứng không có sự khác biệt về nhiệt độ và độ chuyển hoá cho từng thời điểm. Do đó vận tốc phản ứng cũng không thay đổi. Trên cơ sở đó phương trình (5.115) có thể viết theo quan hệ hiệu số:

$$\Delta T = \frac{(-\Delta H) C_{j0}}{\rho C_P} \Delta U_j \quad (5.116)$$

Tính trong không gian phản ứng từ lúc bắt đầu đến lúc kết thúc, tức $\Delta T = T - T_o$ và $\Delta U_j = U_j - U_o = U_j$ có:

$$\Delta T = T - T_o = \frac{(-\Delta H) C_{j0}}{\rho C_P} \Delta U_j \quad (5.117)$$

Gọi T^* là nhiệt độ mà ở đó đạt được độ chuyển hoá bằng 1. Quan hệ (5.117) được viết:

$$T^* - T_o = \frac{(-\Delta H)C_{jo}}{\rho C_P} \quad (5.118)$$

Từ quan hệ (5.117) và (5.118) rút ra:

$$U_j = \frac{T - T_o}{T^* - T_o} \quad (5.119)$$

Phương trình (5.119) cũng có thể biểu diễn theo nồng độ:

$$\frac{C_j}{C_{jo}} = \frac{T^* - T}{T^* - T_o} \quad (5.120)$$

Mặt khác, từ phương trình cân bằng nhiệt (5.111) và phương trình cân bằng vật liệu $\frac{dC_j}{dt} = v_j r$ (cho phản ứng đẳng tích) rút ra:

$$\rho C_P \frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H)}{v_j} \cdot \frac{dC_j}{dt}$$

hoặc:
$$\frac{dT}{dC_j} = \frac{(-\Delta H)}{v_j C_P \rho} \quad (5.121)$$

Sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian cũng có thể biểu thị:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H)}{v_j \rho C_P} \cdot \frac{dC_j}{dt} = \frac{dT}{dC} \cdot \frac{dC}{dt} \quad (5.122)$$

Từ các quan hệ đã biết: $r = k(t).f(C)$, với $k(t) = A.e^{-E/RT}$, $f(C) = C_j = C_{jo}(T^* - T) / (T^* - T_o)$ có quan hệ:

$$\frac{dC_j}{dt} = v_j r = v_j A e^{-\frac{E}{RT}} C_{jo} \frac{T^* - T}{T^* - T_o} \quad (5.123)$$

Mặt khác từ phương trình (5.121) và (5.118) có quan hệ:

$$\frac{dT}{dC_j} = \frac{(T^* - T_o)}{v_j C_{jo}} \quad (5.124)$$

Vậy sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian được biểu thị theo quan hệ:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dC} \cdot \frac{dC}{dt} = \frac{A}{C_{jo}} (T^* - T_o) C_{jo} \frac{T^* - T}{T^* - T_o} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.125)$$

Hoặc biến đổi tiếp ta có:

$$\frac{dT}{dt} = A(T^* - T) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.126)$$

Phương trình (5.126) có nghiệm dựa vào kết quả tích phân có dạng cơ bản:

$$E_i(Y) = \int_{-\infty}^X \frac{e^X}{X} dX$$

trong đó: $E_i(Y)$ là hàm kết quả; X là biến hình thức.

5.5.4. Thiết bị khuấy gián đoạn, đa biến

Với thiết bị đa biến, đồng thời với quá trình trao đổi nhiệt vẫn có sự thay đổi nhiệt độ trong không gian phản ứng, có nghĩa là lượng nhiệt được trao đổi với môi trường không bù được với lượng nhiệt toả ra hoặc thu vào do phản ứng. Vì vậy có sự thay đổi nhiệt độ trong suốt quá trình làm ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng. Phương trình cân bằng nhiệt lượng cho trường hợp này tương tự trường hợp đẳng nhiệt:

$$\rho C_P \frac{dT}{dt} = -\alpha f \Delta T + (-\Delta H)r \quad (5.102)$$

Kết hợp với phương trình cân bằng vật liệu (5.101) có quan hệ:

$$\rho C_P \frac{dT}{dt} + \alpha f \Delta T = -\frac{1}{V_j} C_{j0}(-\Delta H) \frac{dU_j}{dt} \quad (5.127)$$

hoặc:

$$\rho C_P \frac{dT}{dt} + \alpha f(T - T_0) = -\frac{1}{V_j} C_{j0}(-\Delta H) \frac{dU_j}{dt} \quad (5.128)$$

Trong phương trình (5.128) đồng thời tồn tại ba biến (nhiệt độ, độ chuyển hoá và thời gian). Vì vậy không thể giải nghiệm theo phương pháp thông thường, mà theo phương pháp riêng, bằng cách từ những điều kiện hoặc giả thiết cho trước để tiến hành từng bước. Các bước tiến hành theo tuần tự chọn C_0 , T_0 tại $t = 0$, sao cho ΔT đủ bé để có được nghiệm với sai số bé nhất, vì lấy gần đúng giữa vi phân dT và hiệu số ΔT . Sau đó từng bước chọn ΔT_1 trong khoảng $T_0 \div T_1$ để tính nhiệt độ trung bình khi tính k , vì quá trình phản ứng có nhiệt độ thay đổi từ T_0 đến T_1 làm thay đổi k do phản ứng. Giả dụ: tính $T_{m1} = \frac{T_0 + T_1}{2}$, sau đó tính k theo T_{m1} , chọn $(\Delta U_j)_1$, ứng với ΔT_1 . Tính theo công thức:

$$\Delta T_1 = \frac{C_{j0}(-\Delta H)\Delta U_{j1} - \rho C_P \Delta T_1}{\alpha f(T - T_t)} \quad (5.129)$$

Tính lại ΔU_j khi biết ΔT_1 từ phương trình cân bằng vật liệu. Ví dụ cho phản ứng bậc 1 dạng $A \rightarrow p$ với phương trình vận tốc $r = kC_A$.

Các bước tính như sau:

Chọn $(\Delta U_A)_1$ để tính, dựa vào quan hệ:

$$\frac{dU_A}{dt} = k_{m1}(1 - U_A)$$

trong đó: k_{m1} được tính theo giá trị trung bình của nhiệt độ.

$$\int_0^{(\Delta U_A)_1} \frac{dU_A}{1 - U_A} = k_{m1} \Delta t_1$$

Δt_1 đã tính được từ giá trị chọn $(\Delta U_A)_1$.

$$-\ln[1 - (\Delta U_A)_1] + \ln 1 = k_{m1} \Delta t_1$$

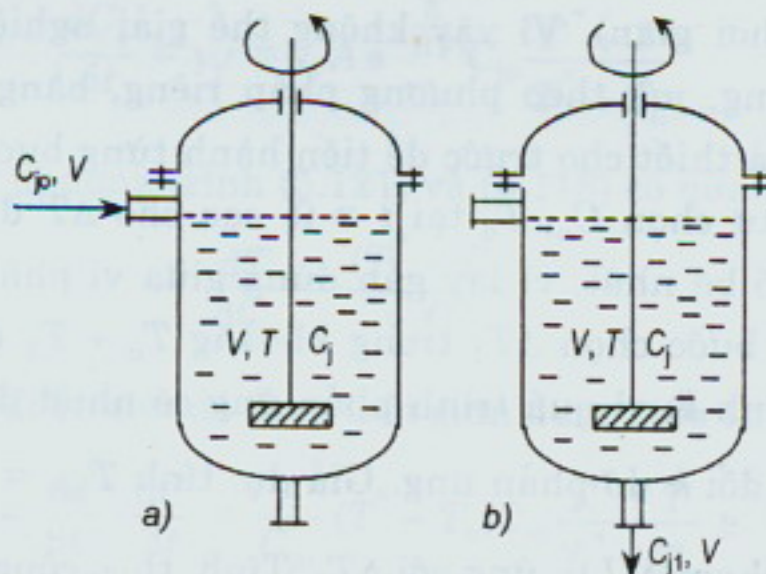
$$[1 - (\Delta U_A)_1]^{-1} = e^{-k_{m1} \Delta t_1}$$

$$(\Delta U_A)_1 = 1 - e^{-k_{m1} \Delta t_1} \quad (5.130)$$

Sau khi tính được $(\Delta U_A)_1$ từ công thức (5.130) đem so sánh với giá trị $(\Delta U_A)_1$ đã chọn. Nếu hai giá trị xấp xỉ nhau (với sai số cho phép) thì coi như ta đã tính xong cho khoảng nhiệt độ đã cho và cứ thế tiếp tục cho các khoảng nhiệt độ kế tiếp cho đến kết quả cuối cùng.

5.5.5. Thiết bị khuấy bán liên tục

Nguyên tắc làm việc của loại thiết bị này là vừa gián đoạn vừa liên tục, có nghĩa là hỗn hợp phản ứng hoặc sản phẩm có thể cho vào hoặc lấy ra liên tục, còn phần khác thì gián đoạn (hình 5.24).



Hình 5.24. Thiết bị khuấy bán liên tục:

a) hỗn hợp đầu vào liên tục; b) sản phẩm lấy ra liên tục

Ví dụ: Xét phản ứng bậc 2: $A + B \rightarrow C$

Cho nguyên liệu A vào từng mẻ, B vào liên tục. Tìm quan hệ của nguyên liệu vào theo thời gian để đạt được hiệu suất phản ứng cao.

Từ phương trình cân bằng vật liệu có:

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= -kC_A C_B \\ -\frac{dC_B}{dt} &= kC_A C_B - \frac{C_B \dot{V}}{V_R}\end{aligned}$$

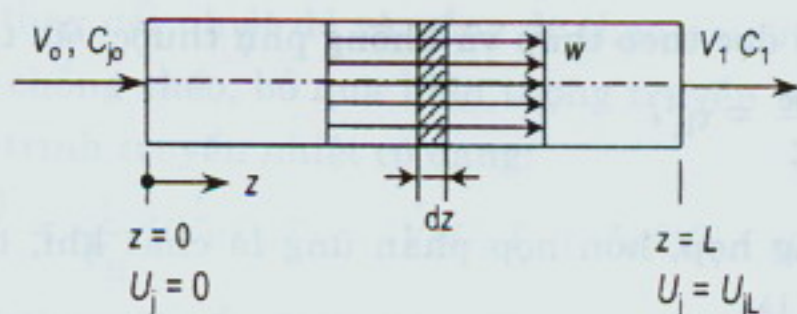
Điều kiện biên: $C_A = C_{A0}$; $C_B = 0$ tại $t = 0$.

Loại thiết bị làm việc theo nguyên tắc bán liên tục được sử dụng để tránh khả năng tăng cao của nhiệt độ, hoặc giảm sự hình thành của các phản ứng phụ có thể xảy ra do nồng độ của cấu tử nào đó trong hỗn hợp phản ứng lớn.

5.6. THIẾT BỊ ĐẨY LÝ TƯỢNG (THIẾT BỊ PHẢN ỨNG LOẠI THÁP)

5.6.1. Tháp phản ứng đẳng nhiệt

Thiết bị phản ứng loại tháp làm việc liên tục, ổn định, nên biến thiên nồng độ trong tháp không phụ thuộc vào thời gian mà chỉ phụ thuộc vào không gian. Thiết bị làm việc trong điều kiện lý tưởng, nếu hỗn hợp phản ứng chuyển động theo hướng trục và không bị đảo trộn ngang, có phân số dòng giọt. Tiết diện ngang $F = \text{const}$ (hình 5.25).



Hình 5.25. Thiết bị đẩy lý tưởng

Với thiết bị đẩy lý tưởng có giả thiết, không tồn tại dòng khuếch tán theo phương bán kính, tháp làm việc đẳng nhiệt, nên nhiệt độ không đổi trong toàn tháp.

Phương trình cân bằng vật liệu:

$$\dot{V} dC_j = v_j r F dz \quad (5.131)$$

Biến đổi theo độ chuyển hoá:

$$dU_j = -\frac{1}{C_{j0}} dC_j$$

Phương trình cân bằng vật liệu (5.131) có dạng:

$$C_{j0} \dot{V} dU_j = -v_j r F dZ \quad (5.132)$$

Vì độ chuyển hoá chỉ biểu thị cho cấu tử tham gia phản ứng với hệ số tỷ lượng $v_j < 0$, nên phương trình (5.132) có thể viết:

$$C_{j0} \dot{V} dU_j = |v_j| r F dZ \quad (5.133)$$

Tích phân phương trình (5.133) được:

$$V_R = \int_0^L F dZ = \frac{\dot{V} C_{j0}}{|v_j|} \int_0^{U_j} \frac{1}{r} dU_j \quad (5.134)$$

Đối với phản ứng đẳng tích (có hỗn hợp phản ứng là chất lỏng), thời gian lưu cần thiết của hỗn hợp phản ứng được tính:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} = \frac{V C_{j0}}{|v_j|} \int_0^{U_j} \frac{1}{r} dU_j \quad (5.135)$$

Thời gian lưu của cấu tử tham gia phản ứng trong tháp có quan hệ mật thiết với thời gian phản ứng của thiết bị gián đoạn. Trong thiết bị khuấy gián đoạn nồng độ của hỗn hợp phản ứng phụ thuộc vào thời gian, không phụ thuộc vào không gian; Nhưng trong thiết bị đẩy lý tưởng thì nồng độ thay đổi dọc theo tháp và không phụ thuộc vào thời gian. Vì vậy quan hệ: $t_{gd} \equiv \frac{V_R}{\dot{V}} = \tau_{lt}$.

Trong trường hợp, hỗn hợp phản ứng là chất khí, theo định nghĩa của khí lý tưởng là:

$$C_{j0} = X_{j0} \frac{P}{RT}$$

Phương trình (5.134) có dạng:

$$\int_0^L F dZ = \int_0^{U_j} \frac{\dot{V} X_{j0} P}{|v_j| RT r} dU_j \quad (5.136)$$

Phương trình tính năng suất thiết bị phản ứng với nguyên liệu khí mà Damköhler đã đưa ra là:

$$\frac{LF}{\dot{V}} = \frac{L}{w} = - \int_{X_{j0}}^{X_{jL}} \frac{(\sum v_i) X_{j0} - v_j}{[(\sum v_i) X_j - v_j]^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{P}{RT} dX_j \quad (5.137)$$

Trên cơ sở năng suất thiết bị, có thể xác định các kích thước cơ bản. Trường hợp dùng xúc tác rắn, thì vận tốc phản ứng thường được tính theo khối lượng xúc tác. Vì vậy, thay việc xác định kích thước thiết bị người ta thường tính toán lượng xúc tác cần thiết:

$$m_{xt} = \frac{\dot{V} C_{j0}}{|v_j|} \int_0^{U_j} \frac{1}{r_{xt}} dU_j \quad (5.138)$$

r_{xt} là vận tốc phản ứng xúc tác có thứ nguyên (kmol/kg xúc tác). Thể tích thiết bị chính là không gian cần có để chứa lượng xúc tác. Do đó V_R được tính từ lượng m_{xt} và mật độ thể tích của xúc tác (khối lượng riêng của xúc tác). Với phản ứng xúc tác dị thể, vận tốc phản ứng không những phụ thuộc vào nồng độ các cấu tử và nhiệt độ, mà còn phụ thuộc vào loại và kích thước cấu trúc xúc tác.

5.6.2. Tháp phản ứng đa biến

Thiết bị đẩy lý tưởng đa biến làm việc liên tục có kèm thiết bị trao đổi nhiệt, song trong quá trình làm việc nhiệt độ trong tháp cũng thay đổi. Để đơn giản trong tính toán bỏ qua sự thay đổi của nồng độ và nhiệt độ theo phương bán kính. Nồng độ và nhiệt độ chỉ thay đổi dọc theo tháp. Tuy nhiên với thiết bị chứa đầy xúc tác của hệ khí - rắn thì phải nhắc đến hiện tượng thay đổi nhiệt độ và nồng độ theo phương bán kính. Nếu bỏ qua quan hệ chổng chéo, bỏ qua hiện tượng truyền nhiệt qua khuếch tán, thì phương trình truyền nhiệt có dạng:

$$\frac{d(\rho C_P T)}{dt} = \frac{1}{V_R} [(\dot{V} \rho C_P T)_0 - (\dot{V} \rho C_P T)_1] - \alpha f \Delta T + r(-\Delta H) \quad (5.139)$$

Khi thiết bị làm việc ổn định, các giá trị ρ , C_P và $\dot{V}$ không đổi, thì phương trình (5.139) có dạng:

$$0 = -\frac{\dot{V}}{V_R} \rho C_P (T_1 - T_0) - \alpha f \Delta T + r(-\Delta H) \quad (5.140)$$

Thay giá trị r từ phương trình cân bằng vật liệu được:

$$0 = -\dot{V} \rho C_P dT - \alpha f \Delta T V_R + \frac{\dot{V} C_{j0} (-\Delta H) V_R}{|v_j| F dZ} dU_j \quad (5.141)$$

với $dT = (T_1 - T_0)$ và $dV_R = F dZ$.

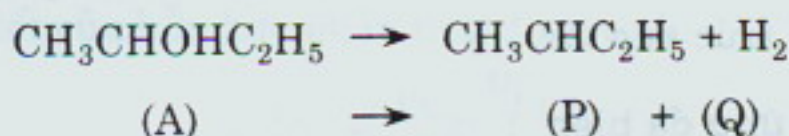
$$\text{Vậy: } 0 = -\dot{V}_p C_p dT - \alpha f \Delta T \cdot F dZ + \frac{VC_{j0}(-\Delta H)}{|v_j|} dU_j \quad (5.142)$$

Từ phương trình (5.142) có thể tính và biểu diễn quan hệ giữa nồng độ và nhiệt độ theo chiều dài thiết bị. Phương trình chỉ giải nghiệm chính xác trong những điều kiện riêng, ngoài ra chỉ có thể giải theo phương pháp gần đúng.

Theo điều kiện đoạn nhiệt, thừa số $\alpha f \Delta T \cdot F dZ = 0$. Phần còn lại của phương trình chỉ có quan hệ giữa nhiệt độ và độ chuyển hoá.

Trong điều kiện đẳng nhiệt, phải bảo đảm quá trình cấp nhiệt tốt, tức là hiệu ứng nhiệt bé. Ở chế độ làm việc đoạn nhiệt và đẳng nhiệt việc tính toán tương tự như ở thiết bị khuấy liên tục.

Vi dụ: Tính toán tháp chuyển hoá metyl-etyl-xeton từ butanol. Có chế phản ứng tách H_2 qua xúc tác:



Xúc tác được sử dụng là hợp kim dạng cầu. Nhiệt độ phản ứng trong khoảng $350^\circ\text{C} + 400^\circ\text{C}$. Làm việc ở áp suất thường. Phương trình vận tốc phản ứng theo Langmuir có dạng:

$$r_A = \frac{k(P_A - P_P P_Q / K)}{P_P (1 + K_A P_A + K_{AP} P_A / P_P)}, \text{ kmol/m}^2 \cdot \text{s} \quad (5.143)$$

Phản ứng xảy ra ở bề mặt xúc tác. Các đại lượng trong phương trình (5.143) gồm:

- r_A - vận tốc phản ứng tính theo cấu tử butanol ($\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$);
- p_A, p_P, p_Q - áp suất riêng phần của butanol, của metyl-etyl-xeton và của hydro;
- k - hằng số vận tốc phản ứng, $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$;
- K - hằng số cân bằng hoá học, $1/(\text{N/m}^2)$;
- K_A, K_{AP} - hằng số cân bằng hấp phụ, $1/(\text{N/m}^2)$.

Các hằng số đều phụ thuộc vào nhiệt độ.

Thiết bị phản ứng loại ống chùm, gồm 25 ống với đường kính 0,1 m. Trong mỗi ống đều có chứa xúc tác hợp kim dạng cầu có đường kính 3,4 mm. Năng suất tính theo butanol là 100 t/ngày.

Ngoài ra còn biết thêm các số liệu sau:

$$(-\Delta H)_A = 59.10^6 \text{ J/kmol} = 0,8.10^6 \text{ J/kg};$$

$$C_p = 178.10^3 \text{ kJ/kmol hỗn hợp.độ};$$

$$P = 5 \text{ [atm]} \text{ (áp suất làm việc tính theo giá trị trung bình);}$$

$$T_o = 450^\circ\text{C} \text{ (nhiệt độ của hỗn hợp đầu);}$$

$$T_h = 800^\circ\text{C} \text{ (nhiệt độ của hơi nóng);}$$

$$\alpha = 200 \text{ W/m}^2.\text{độ};$$

Độ chuyển hoá của butanol đạt $(U_1)_A = 0,95$.

Những số liệu đã cho không phù hợp với điều kiện làm việc của thiết bị (theo áp suất và nhiệt độ) mà phương trình tính vận tốc phản ứng đã nêu. Vì vậy trong quá trình tính toán cần hiệu chỉnh qua nội hoặc ngoại suy cho phù hợp. Điều này đòi hỏi phải có thêm giả thiết, như nhiệt độ và thành phần các cấu tử trong hỗn hợp khi chảy qua tiết diện ống không đổi.

Trên cơ sở đầu bài đặt ra, ta cần tính lượng xúc tác cần thiết, dựa vào độ xốp và khối lượng tính chiều dài ống phản ứng. Lập quan hệ giữa độ chuyển hoá và lượng xúc tác, khi biết lượng xúc tác tính theo bề mặt tiết diện là $4,8 \text{ (kg/m}^2\text{)}$. Từ đó tính được mối quan hệ giữa vận tốc phản ứng và lượng cấu tử tham gia phản ứng. Phương trình vận tốc phản ứng theo lượng xúc tác:

$$R_{SA} = \frac{M_A r_A}{4,8} = \left[\frac{\text{kg cấu tử A được chuyển hoá}}{\text{kg xúc tác} \times \text{thời gian (s)}} \right] \quad (5.144)$$

Đặt $U_A^* = Y_{A0} - Y_A$ tính được độ chuyển hoá theo U_A^* và Y_{A0} là:

$$U_A = 1 - \frac{Y_A}{Y_{A0}} = \frac{U_A^*}{Y_{A0}}$$

với Y_A là phần khối lượng của cấu tử A và nồng độ của A được tính từ Y_A là:

$$C_A = \frac{\rho_A Y_A}{M_A}, \text{ (tính tương tự cho cấu tử } j \text{ bất kỳ)}$$

Để thiết lập quan hệ giữa R_{SA} với nhiệt độ cần biến đổi tiếp tục. Thay áp suất riêng phần P_j bởi U_A^* . Ta biết, nếu A đã chuyển hoá được U_A^* , thì cấu tử A còn lại là $(1 - U_A^*)$ đồng thời thu được phần cấu tử P là

(U_A^*) mol và cấu tử Q là (U_A^*) mol. Nếu hỗn hợp phản ứng dạng khí, thì theo quan hệ khí lý tưởng có:

$$p_A = P \frac{1 - U_A^*}{1 + U_A^*} ; \quad p_P = P \frac{U_A^*}{1 + U_A^*} \quad \text{và} \quad p_Q = P \frac{U_A^*}{1 + U_A^*}$$

Với áp suất làm việc $P = p_A + p_P + p_Q \equiv 1 + U_A^*$.

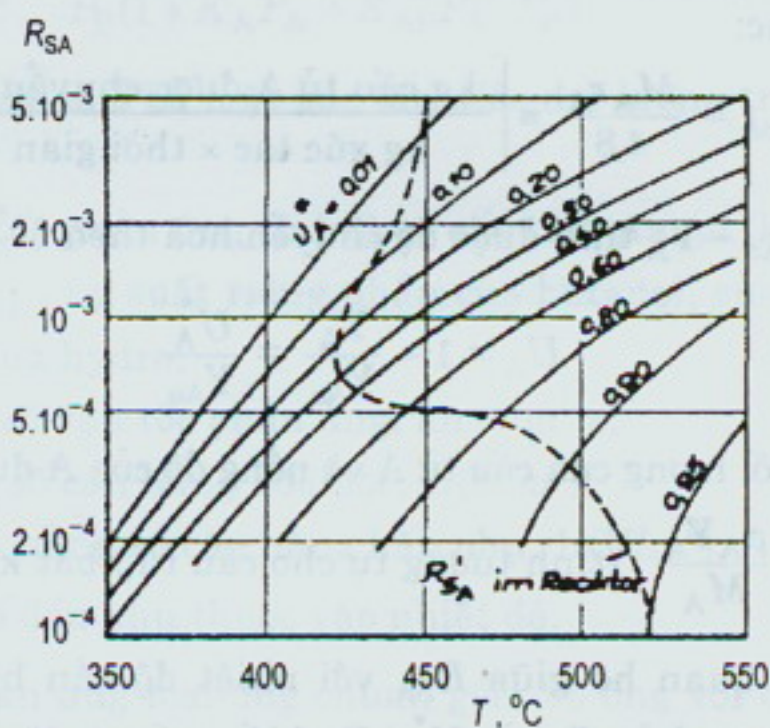
Kết hợp phương trình (5.143) và (5.144) đối với hỗn hợp khí có:

$$R_{SA} = \frac{kP \left[\left(\frac{1 - U_A^*}{1 + U_A^*} \right) - \frac{P}{K} \left(\frac{U_A^*}{1 + U_A^*} \right)^2 \right] \cdot M_A}{4,8 \cdot P \left[\frac{U_A^*}{1 + U_A^*} \right] \left[1 + K_A P \left(\frac{1 - U_A^*}{1 + U_A^*} \right) + K_{AP} \left(\frac{1 - U_A^*}{U_A^*} \right) \right]} \quad (5.145)$$

Hoặc biến đổi được:

$$R_{SA} = \frac{k \left[(1 - U_A^*) - \frac{P}{K} \left(\frac{U_A^{*2}}{1 + U_A^*} \right) \right] \cdot M_A}{4,8 \cdot U_A^* \left[1 + K_A P \left(\frac{1 - U_A^*}{1 + U_A^*} \right) + K_{AP} \left(\frac{1 - U_A^*}{U_A^*} \right) \right]} \quad (5.146)$$

Lập quan hệ phụ thuộc giữa vận tốc phản ứng R_{SA} và nhiệt độ T ta có đồ thị hình 5.26.



Hình 5.26. Quan hệ phụ thuộc giữa R_{SA} với nhiệt độ và độ chuyển hoá

Phương trình cân bằng vật liệu biểu thị theo lượng xúc tác:

$$O = dU_A^* - R_{SA} d\left(\frac{m_{xt}}{\dot{m}}\right) \quad (5.147)$$

trong đó: $m_{xt} = \rho_{xt}(1 - \epsilon)FZ$ (5.148)

ở đây: ρ_{xt} - khối lượng riêng của xúc tác;

ϵ - độ xốp của lớp xúc tác;

$\dot{m}$ - lưu lượng, kg/s.

Phương trình cân bằng nhiệt lượng viết theo xúc tác:

$$O = \dot{m}C_P dT + \dot{m}(\Delta H)_A dU_A^* + \frac{\alpha(T - T_t)}{R} F dZ \quad (5.149)$$

hoặc: $O = C_P dT + (\Delta H)_A dU_A^* - \frac{\alpha(T_t - T)}{\rho_{xt}(1 - \epsilon)R_h} d\left(\frac{m_{xt}}{\dot{m}}\right)$ (5.150)

với R_h - bán kính thuỷ lực (diện tích tiết diện / chu vi).

Điều kiện và số liệu cho trước gồm:

$$m_{xt} = 0 \text{ khi } U_A^* = 0 \text{ và } T - T_o = 450^\circ\text{C.}$$

$$c_P = \frac{C_P(1 + U_A^*)}{M_A} = 2,4(1 + U_A^*).10^3 \text{ (kcal/kg.độ)}$$

với: c_P - là nhiệt dung riêng, $C_P = \text{const}$, kcal/kg.độ;

C_P - là nhiệt lượng mol, kcal / kmol.độ;

$$\epsilon = 0,4, \text{ thì } \frac{\alpha}{\rho_{xt}(1 - \epsilon)R_h} = 1,58 \text{ W.kg.độ.}$$

Phương trình vận tốc được giải theo các bước sau:

1) Lấy một lượng xúc tác vừa đủ bất kỳ Δm_{xt} ;

2) Tính R_{SA} theo đồ thị hình 5.26;

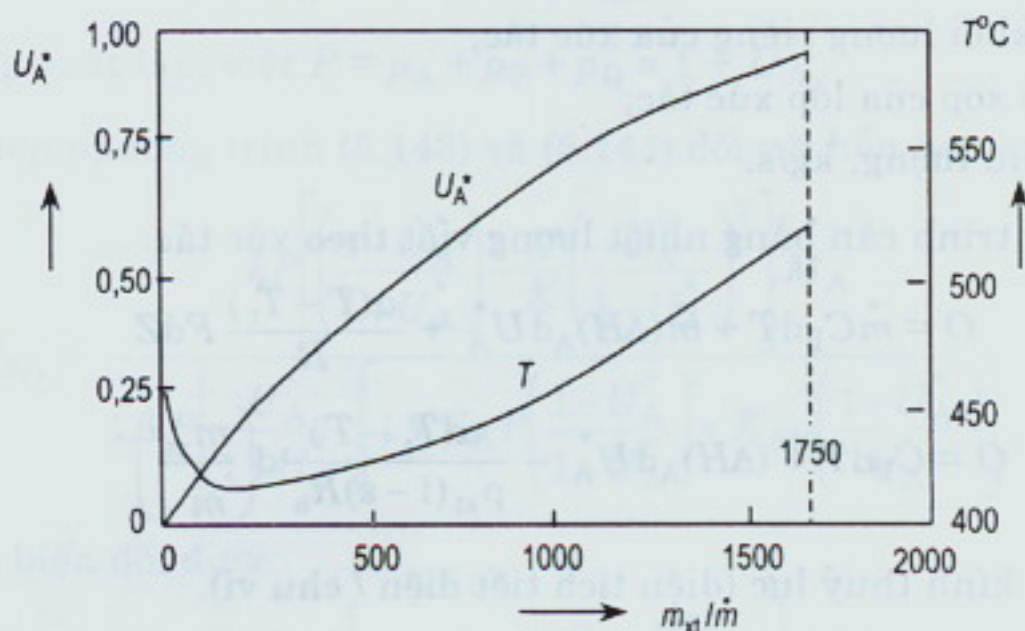
3) Tính ΔU_A^* tương ứng từ phương trình cân bằng vật liệu và ΔT từ phương trình cân bằng nhiệt lượng;

4) Tính giá trị trung bình của U_A^* và T trong phạm vi của Δm_{xt} đã chọn, từ giá trị của ΔU_A^* và ΔT ;

5) Lập lại các bước tính cho đến khi kết quả tính được từ hai phương trình phù hợp nhau;

6) Tính cho khoảng tiếp theo (chọn mới Δm_{xt}).

Hình 5.27 biểu diễn quan hệ giữa độ chuyển hoá U_A^* và nhiệt độ T với lượng xúc tác (thời gian lưu).



Hình 5.27. Quan hệ U_A^* , $T = f\left(\frac{m_{xt}}{\dot{m}}\right)$

Đồ thị hình 5.27 cho phép xác định được U_A^* và T từ lượng xúc tác được dùng (hoặc thời gian lưu của lượng xúc tác trong thiết bị). Theo đầu bài, để đạt $U_A^* = 0,95$ cần lượng xúc tác:

$$\left(\frac{m_{xt}}{\dot{m}}\right) = 1705, \text{ kg xúc tác / (kg/s)}$$

Tại $Y_{A0} = 1$, tức $U_A^* = U_A$, nên lưu lượng hỗn hợp phản ứng qua một ống, khi năng suất 100 t/ngày tính theo butanol là:

$$\dot{m}_1 = \frac{100.000}{25 \times 24 \times 3.600} = 46,3.10^{-3} \text{ kg/s}$$

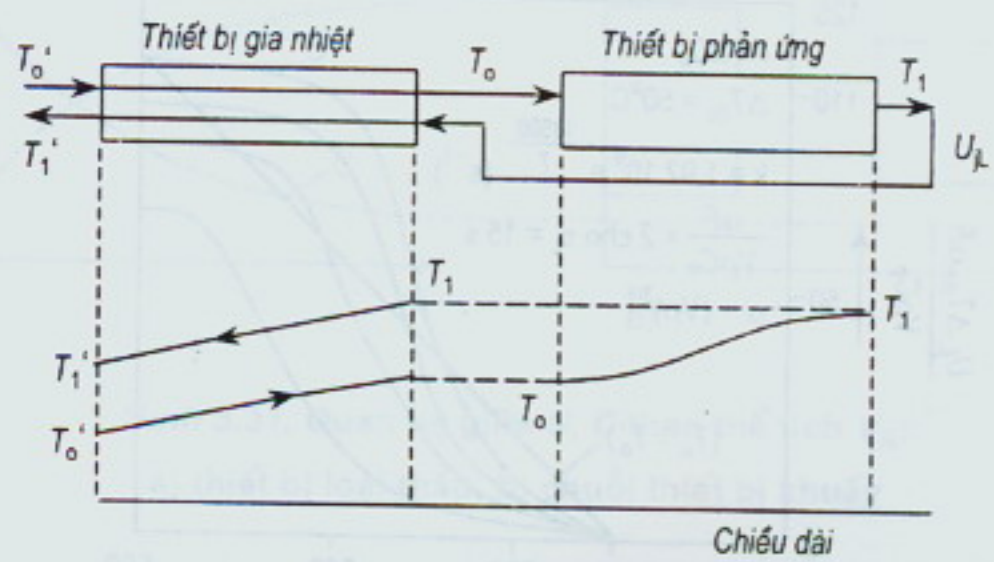
Vậy lượng xúc tác chứa trong mỗi ống là:

$$m_{xt} = \left(\frac{m_{xt}}{\dot{m}}\right) \dot{m}_1 = 170.546,3.10^{-3} = 79 \text{ kg}$$

Ống có chiều dài cần thiết là 2 m.

5.6.3. Tháp phản ứng đoạn nhiệt có thiết bị trao đổi nhiệt phía trước

Để sử dụng nhiệt phản ứng, phía trước tháp phản ứng có bố trí một thiết bị trao đổi nhiệt. Sản phẩm sau phản ứng có nhiệt độ cao được đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt để đốt nóng hỗn hợp phản ứng trước khi vào tháp (hình 5.28).



Hình 5.28. Sơ đồ hệ thống thiết bị phản ứng có thiết bị gia nhiệt và diễn biến nhiệt độ

Qua sơ đồ cho thấy, sự tăng nhiệt độ trong thiết bị phản ứng bằng hiệu số nhiệt độ dùng cho quá trình cấp nhiệt trong thiết bị gia nhiệt. Phương trình cân bằng nhiệt trong thiết bị phản ứng:

$$T_1 - T_o = U_{jL} \cdot \Delta T_{do} \tag{5.151}$$

với ΔT_{do} là sự tăng nhiệt độ của phản ứng đoạn nhiệt. Độ chuyển hoá U_{jL} biểu thị độ chuyển hoá của tháp phản ứng, được xác định dựa vào vận tốc phản ứng và điều kiện làm việc đoạn nhiệt.

Phương trình cân bằng nhiệt lượng trong thiết bị gia nhiệt:

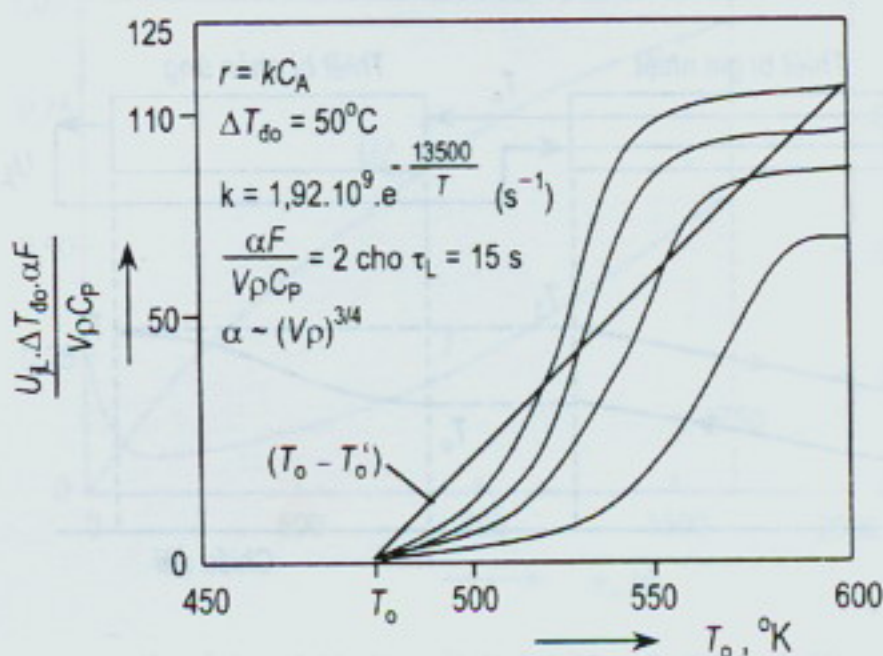
$$\dot{V} \rho C_P (T_o - T_o') = \alpha F (T_1 - T_o) \tag{5.152}$$

Thay giá trị $(T_1 - T_o)$ từ phương trình (5.151) vào phương trình (5.152) được quan hệ:

$$T_o - T_o' = U_{jL} \Delta T_{do} \frac{\alpha F}{\dot{V} \rho C_P} \tag{5.153}$$

Lập quan hệ riêng biệt của vế phải và vế trái phương trình (5.153) theo T_o ta được một đường thẳng và các đường cong (hình 5.29). Điểm cắt

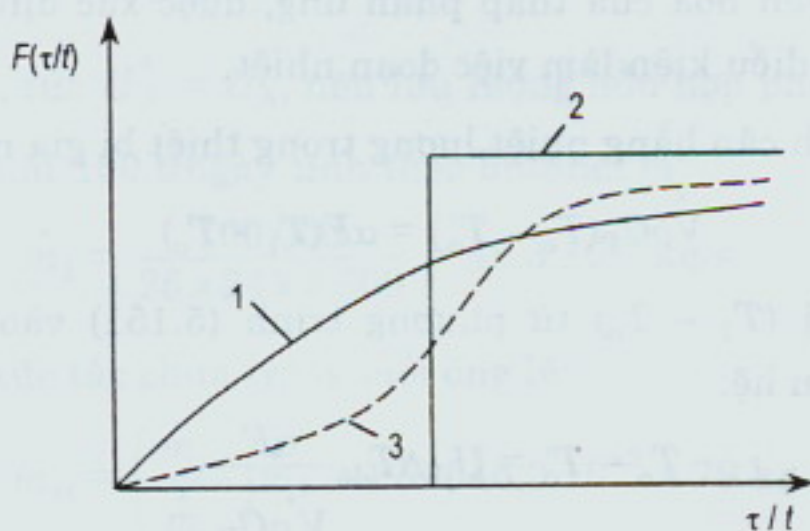
nhau của chúng biểu thị điểm làm việc của hệ thống. Các đường cong trên hình 5.29 có thời gian lưu là thông số. Qua đồ thị cho thấy, các điểm cắt phía trên ở mỗi đường cong có thông số là thời gian lưu τ , cũng như ở độ chuyển hoá lớn là nơi thiết bị làm việc bền vững. Ngoài ra khi lưu lượng tăng phản ứng sẽ tắt. Loại hệ thống này được thực hiện với lưu lượng bé.



Hình 5.29. Điểm làm việc của hệ thống thiết bị phản ứng có thiết bị gia nhiệt phía trước

5.6.4. Phương pháp tính tháp phản ứng qua chuỗi bình khuấy

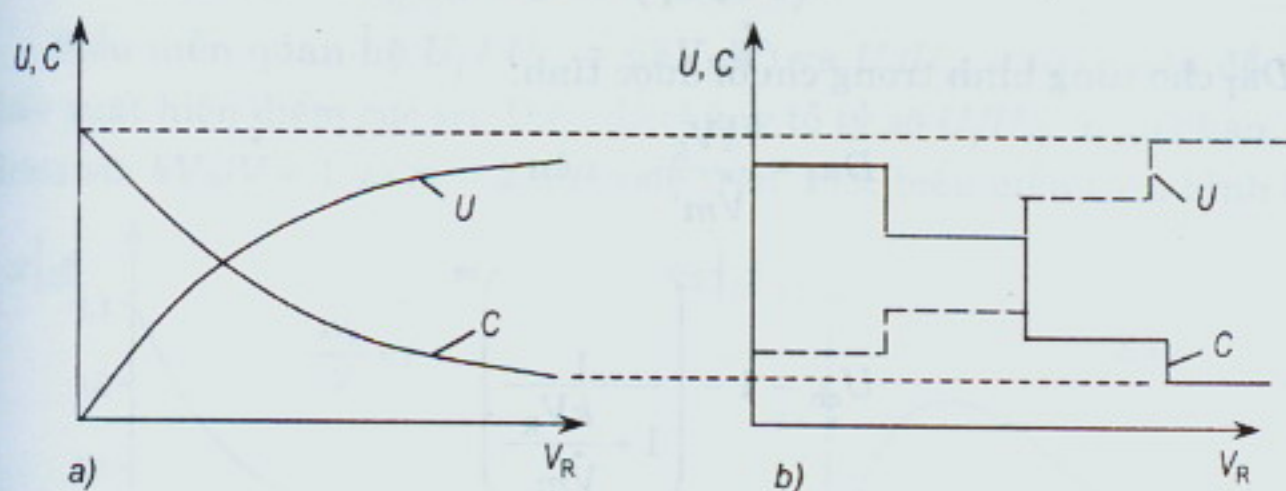
Việc tính toán tháp trong thực tế phức tạp, khó khăn, nên trong điều kiện có thể người ta dùng kết quả khi tính chuỗi thiết bị khuấy có cùng dung tích cho tháp. Hình 5.30 thể hiện quan hệ giữa tháp và chuỗi bình khuấy dựa vào mật độ phân bố với thời gian lưu.



Hình 5.30. Hàm mật độ:

1- thiết bị khuấy; 2- thiết bị loại tháp; 3- chuỗi thiết bị khuấy

Quan sát biến thiên của nồng độ, độ chuyển hoá với không gian và thời gian ta thấy có dạng đường cong liên tục đối với loại thiết bị khuấy và tháp, còn đối với chuỗi là đường bậc thang (hình 5.31).



Hình 5.31. Quan hệ giữa U , C theo thể tích V_R :

a) thiết bị loại tháp; b) chuỗi thiết bị khuấy

Điều đó chứng tỏ đối với tháp, quan hệ phụ thuộc giữa vận tốc phản ứng với nồng độ, nhiệt độ có dạng vi phân, còn ở chuỗi có quan hệ hiệu số. Vì vậy vận dụng phương pháp tính theo chuỗi bình khuấy đơn giản hơn.

Ví dụ: Tính tháp phản ứng qua chuỗi bình khuấy liên tục. Phản ứng đẳng nhiệt, đẳng tích, bậc 1.

Thể tích của tháp phản ứng được tính theo công thức:

$$V_R = \frac{\dot{V}C_{j0}}{|v_j|} \int_0^{U_{jL}} \frac{1}{r} dU_j \quad (5.134)$$

Vận tốc phản ứng bậc 1 có dạng: $r = kC_j$, $U_j = 1 - \frac{C_j}{C_{j0}}$. Thay r và U_j vào phương trình (5.134) có quan hệ phụ thuộc giữa thể tích và nồng độ:

$$V_R = \frac{\dot{V}C_{j0}}{kC_{j0}|v_j|} \int_{C_0}^{C_j} \frac{1}{C_j} dC_j \quad (5.154)$$

Phương trình (5.154) có nghiệm:

$$\begin{aligned} C_j &= C_{j0} e^{-\frac{V_R k}{\dot{V}}} \\ \text{hoặc} \quad U_j &= 1 - e^{-\frac{V_R k}{\dot{V}}} \end{aligned} \quad (5.155)$$

Đối với chuỗi m bình khuấy ta tính được độ chuyển hoá:

$$U_{ch} = 1 - \left(\frac{1}{1 + Da_I} \right)^m, \text{ với } v_j = -1$$

Da_I cho từng bình trong chuỗi được tính:

$$Da_I = \frac{kV_R}{\dot{V}m}, \text{ nên}$$

$$U_{ch} = 1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{kV_R}{\dot{V}m}} \right)^m$$

Quan hệ giữa U_j của tháp và U_{ch} của chuỗi:

$$\frac{U_j}{U_{ch}} = \frac{1 - e^{-(kV_R/\dot{V})}}{1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{kV_R}{\dot{V}m}} \right)^m} \quad (5.156)$$

Từ quan hệ (5.156) sẽ nhận biết sai số giữa U_j và U_{ch} khi dùng kết quả tính chuỗi cho tháp. Sai số bằng 0 (bé nhất) khi tỷ số $U_j/U_{ch} = 1$, có nghĩa là:

$$e^{-\frac{V_R k}{\dot{V}}} = \left(\frac{1}{1 + \frac{kV_R}{\dot{V}m}} \right)^m \quad (5.157)$$

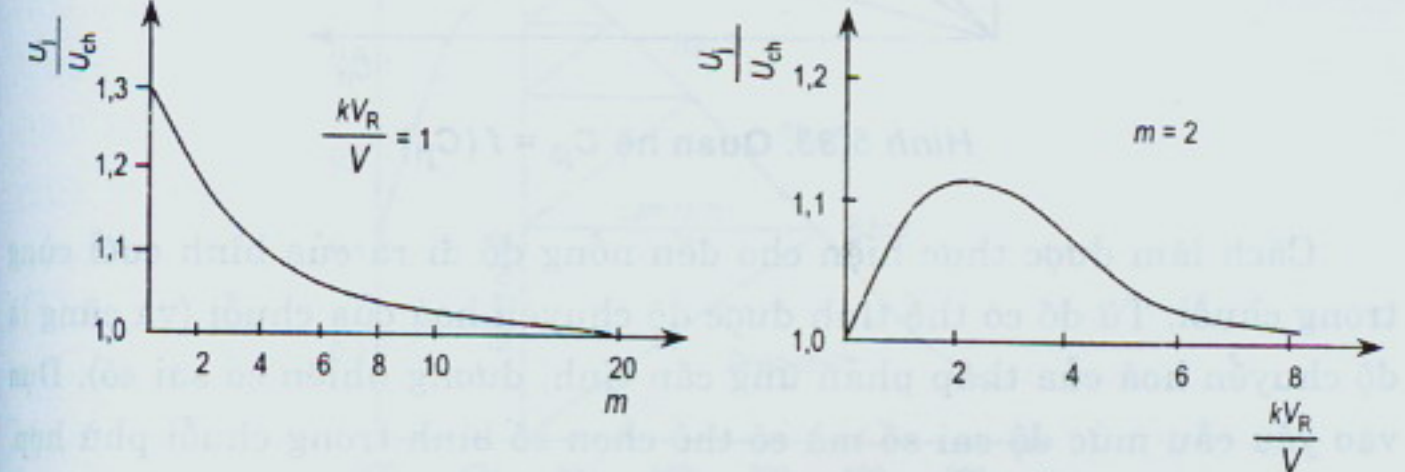
Triển khai vế phải ta được:

$$\left(\frac{1}{1 + \frac{kV_R}{\dot{V}m}} \right)^m = \left(1 + \frac{kV_R}{\dot{V}} \cdot \frac{1}{m} \right)^{-m}$$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{kV_R}{\dot{V}} \cdot \frac{1}{m} \right)^{-m} = e^{-\frac{V_R k}{\dot{V}}} \quad (5.158)$$

So sánh quan hệ (5.157) và (5.158) cho thấy, khi chuỗi có vô số bình ($m \rightarrow \infty$) thì kết quả tính toán giữa tháp và chuỗi hoàn toàn giống nhau, tức là chuỗi có tính chất giống như tháp.

Biểu diễn quan hệ $U_j / U_{ch} = f(kV_R/\dot{V})$ và $U_j/U_{ch} = f(m)$ trên đồ thị ta thấy xuất hiện điểm cực trị. Điều đó chứng tỏ tỷ số U_j/U_{ch} có giới hạn. Theo Brötz với $kV_R/\dot{V} = 1$ và $m = 2$ quan hệ trên được biểu diễn theo hình 5.32.



Hình 5.32. Quan hệ U_j/U_{ch} theo m và $kV_R/\dot{V}$

Từ đồ thị rút ra, quan hệ tỷ số độ chuyển hoá U_j/U_{ch} với $kV_R/\dot{V}$ tồn tại điểm cực trị, còn phụ thuộc vào m theo chiều giảm dần và tiệm cận với trục hoành ở giá trị $U_j/U_{ch} = 1$. Kết hợp hai đường cong quan hệ giữa U_j/U_{ch} với $kV_R/\dot{V}$ và m rút ra:

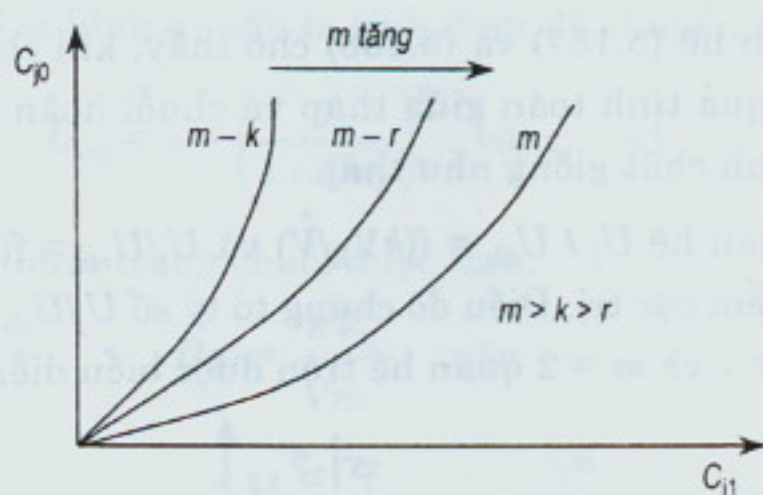
$$1 < U_j/U_{ch} < 1 + \frac{30}{m} \quad (5.159)$$

Bất phương trình (5.159) cho biết sai số khi tính tháp qua chuỗi thiết bị khuấy. Sai số lớn nhất, khi chuỗi có 1 thiết bị khuấy là 30%. Nếu chuỗi có số bình càng lớn thì sai số càng bé. Như trường hợp chuỗi có ba bình khuấy, thì sai số là 10%.

Ngoài ra độ chuyển hoá của tháp phản ứng đẳng nhiệt cũng có thể được tính từ phương trình cân bằng vật liệu của chuỗi bình khuấy dạng:

$$C_{j0} = C_{j1} - \frac{v_j r V_R}{\dot{V} m} \quad (5.160)$$

Từ phương trình (5.160) có thể thiết lập quan hệ phụ thuộc giữa nồng độ vào C_{j0} với nồng độ ra C_{j1} theo số bình trong chuỗi m (hình 5.33). Từ đó có thể nhận được giá trị C_{j1} tương ứng với mỗi giá trị C_{j0} và đồng thời cũng là giá trị đi vào thiết bị khuấy tiếp theo, để rồi từ đó lại xác định nồng độ ra của thiết bị đó.



Hình 5.33. Quan hệ $C_{j0} = f(C_{j1})$

Cách làm được thực hiện cho đến nồng độ đi ra của bình cuối cùng trong chuỗi. Từ đó có thể tính được độ chuyển hoá của chuỗi (và cũng là độ chuyển hoá của tháp phản ứng cân tính, đương nhiên có sai số). Dựa vào yêu cầu mức độ sai số mà có thể chọn số bình trong chuỗi phù hợp. Qua cách tính gần đúng có thể loại trừ được phương pháp đồ thị tích phân hoặc phương pháp vi phân. Nhờ sự đơn giản trong tính toán mà có khả năng đề cập đến quá trình truyền chất và truyền nhiệt.

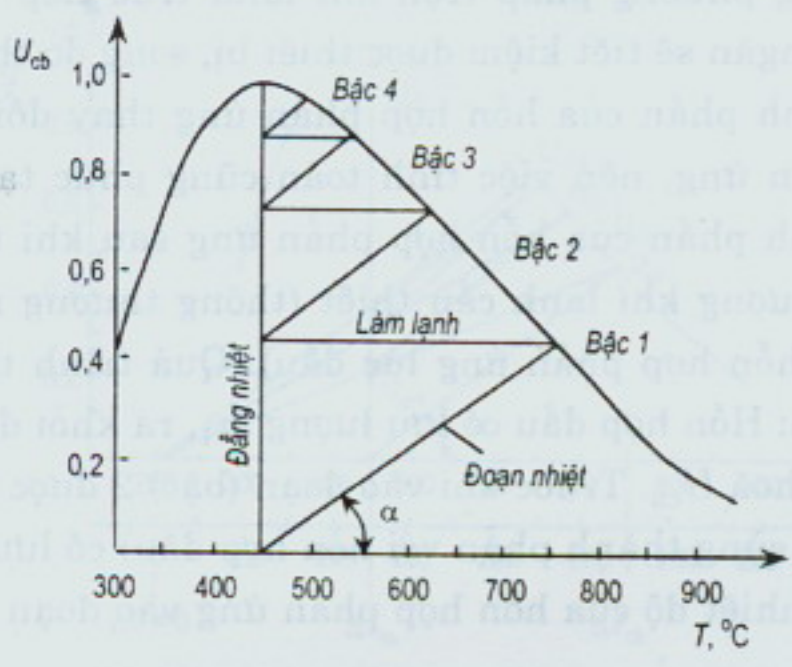
5.7. THÁP PHẢN ỨNG CÓ CHIA NGẮN ĐOẠN NHIỆT

5.7.1. Khái niệm

Tháp phản ứng nhiều bậc đoạn nhiệt làm việc theo nguyên tắc dây lý tưởng. Để đảm bảo điều kiện đoạn nhiệt ở từng bậc, thân tháp được bảo ôn bởi lớp cách nhiệt tốt. Hỗn hợp phản ứng ở từng bậc không được đun nóng hoặc làm nguội nhờ nguồn năng lượng hoặc chất tải nhiệt bên ngoài. Trong thực tế phần lớn phản ứng là toả nhiệt hoặc thu nhiệt, nên có liên quan chặt chẽ với quá trình truyền nhiệt. Do đó không có khả năng bảo đảm điều kiện đẳng nhiệt trong toàn tháp. Quá trình thu hoặc toả nhiệt kéo dài trong suốt quá trình phản ứng dẫn đến sự thay đổi nhiệt độ, làm nhiệt độ trong tháp tăng hoặc giảm so với nhiệt độ phản ứng, nên giảm hiệu suất chuyển hoá. Để bảo đảm sự thay đổi của nhiệt độ trong tháp không quá lớn (không xa quá so với nhiệt độ phản ứng), tháp được chia làm nhiều bậc và giữa các bậc có quá trình truyền nhiệt. Điều này bảo đảm tháp làm việc cận với điều kiện đẳng nhiệt, bảo đảm đạt được độ chuyển hoá cao nhất. Như vậy, ở mỗi bậc (ngăn) của tháp làm việc đoạn nhiệt, nhưng trong toàn tháp bảo đảm điều kiện gần đẳng nhiệt.

5.7.2. Nguyên tắc làm việc

Ví dụ: Cho phản ứng oxy hoá lưu huỳnh oxyt: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ là phản ứng toả nhiệt. Quan hệ cân bằng giữa độ chuyển hoá và nhiệt độ được biểu diễn ở hình 5.34.



Hình 5.34. Quan hệ cân bằng $U_{cb} = f(T)$

$$\text{tg}\alpha = \frac{\Delta U_{cb}}{\Delta T_{cb}} = \frac{\rho C_P}{C_{jo}(-\Delta H)}$$

Qua đồ thị ta thấy, ở nhiệt độ 450°C phản ứng đạt độ chuyển hoá cao nhất. Nhiệt độ phản ứng thích hợp của quá trình oxy hoá SO₂ là 450°C. Như vậy, nếu nhiệt độ của hỗn hợp vào tháp ở bậc 1 là 450°C, thì ra khỏi bậc 1 hỗn hợp có nhiệt độ 750°C với độ chuyển hoá $U = 0,45$, theo điều kiện làm việc đoạn nhiệt. Trong khi đó ở điều kiện đẳng nhiệt (giữ cho nhiệt độ phản ứng không đổi $T = 450^\circ\text{C}$) thì độ chuyển hoá đạt được 0,98. Để có thể đạt được độ chuyển hoá xấp xỉ với điều kiện đẳng nhiệt trong tháp nhiều tầng đoạn nhiệt, người ta phải thực hiện quá trình trao đổi nhiệt giữa các bậc (ngăn), để đưa hỗn hợp phản ứng có nhiệt độ phản ứng ban đầu trước khi đi vào bậc tiếp theo. Quá trình gia nhiệt (làm lạnh trung gian) có thể tiến hành theo hai cách, hoặc làm lạnh trực tiếp bằng cách trộn với khí lạnh, hoặc làm lạnh gián tiếp qua thiết bị trao đổi nhiệt. Theo như hình 5.34 tháp có 4 ngăn với 3 thiết bị gia nhiệt trung gian. Độ chuyển hoá đạt được 0,95. Đường làm việc đoạn nhiệt có góc nghiêng $\text{tg}\alpha = \frac{\Delta U_{cb}}{\Delta T_{cb}} = \frac{\rho C_P}{C_{jo}(-\Delta H)}$. Tuy nhiên dùng thiết bị làm lạnh

trung gian có nhược điểm: tốn kém thiết bị, thiết bị hay bị bẩn phải dừng để làm sạch theo định kỳ thay xúc tác. Mặt khác thiết bị gia nhiệt trung gian còn phải có kết cấu hợp lý, gọn, nhẹ, dễ vận hành và có trang bị điều khiển tự động. Do có nhiều nhược điểm như vậy, nên trong thực tế người ta hay dùng phương pháp trộn khí lạnh trực tiếp để điều chỉnh nhiệt độ giữa các ngăn sẽ tiết kiệm được thiết bị, song do thêm một lượng khí lạnh nên thành phần của hỗn hợp phản ứng thay đổi. Vì làm thay đổi điều kiện phản ứng, nên việc tính toán cũng phức tạp hơn. Tức là phải tính lại thành phần của hỗn hợp phản ứng sau khi trộn khí lạnh, tính nhiệt độ và lượng khí lạnh cần thiết (thông thường người ta dùng ngay khí lạnh là hỗn hợp phản ứng lúc đầu). Quá trình tính toán được tiến hành như sau: Hỗn hợp đầu có lưu lượng m_1 , ra khỏi đoạn 1 có nhiệt độ T_{cb} , độ chuyển hoá U_{cb} . Trước khi vào đoạn (bậc) 2 được hoà thêm một lượng khí lạnh (có cùng thành phần với hỗn hợp đầu) có lưu lượng m_{l1} và nhiệt độ T_{l1} . Vậy nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng vào đoạn sau được tính theo quan hệ:

$$(m_1 C_1 + m_{l1} C_{l1}) \Delta T_m = m_1 C_1 \Delta T_{cb} + m_{l1} C_{l1} \Delta T_{l1} \quad (5.161)$$

trong đó: $\Delta T_m = T_m - T_{l1}$ (hiệu số nhiệt độ trung bình ở điều kiện đẳng nhiệt của phản ứng);

$$\Delta T_{cb} = T_{cb} - T_{l1} \text{ (hiệu số nhiệt độ ở điều kiện cân bằng);}$$

$$\Delta T_{l1} = T_{l1} - T_{l1} = 0 \text{ (hiệu số nhiệt độ của khí lạnh vào).}$$

Coi phản ứng đẳng tích, nhiệt lượng riêng của hỗn hợp phản ứng không đổi $C_p = \text{const}$. Từ phương trình (5.161) rút ra:

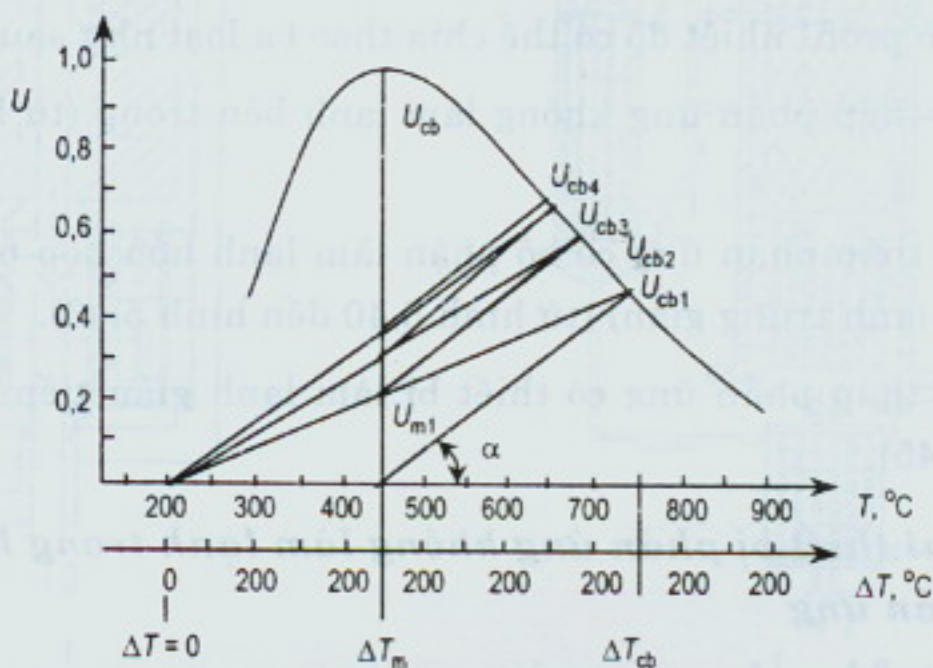
$$\frac{\Delta T_m}{\Delta T_{cb}} = \frac{m_1}{m_1 + m_{l1}} \quad \text{hoặc} \quad \frac{U_m}{U_{cb}} = \frac{m_1}{m_1 + m_{l1}} \quad (5.162)$$

$$\text{Rút ra:} \quad U_m = U_{cb} \cdot \frac{\Delta T_m}{\Delta T_{cb}} \quad (5.163)$$

Phương trình (5.163) có quan hệ đường thẳng và cắt đường đi qua điểm ($\Delta T_1 = 0, U = 0$) và ($T = T_{cb}, U = U_{cb}$) là đường quan hệ giữa U và T của hỗn hợp khí sau khi hoà khí lạnh. Theo phương pháp đồ thị hình 5.35 đã nêu cho phép tính độ chuyển hoá của từng bậc và số bậc của tháp phản ứng. Cụ thể các bước tính toán như sau:

Xuất phát từ hỗn hợp đầu ($T = T_m, U = 0$), tính góc nghiêng α . Đường thẳng cắt đường cân bằng tại U_{cb} ($T = T_{cb}, U = U_{cb}$). Nối U_{cb1} và

T_{l1} (tại $\Delta T = 0$, $U = 0$) là điểm đặc trưng của khí lạnh được trộn. Đường này cắt với đường đẳng nhiệt T_m tại (U_{m1}, T_m) . Đó là điểm xuất phát của hỗn hợp khí đi vào bậc tiếp theo. Đường U_{m1} , U_{cb2} là đường làm việc của đoạn 2. Tiếp tục vẽ cho các đoạn tiếp theo.



Hình 5.35. Đồ thị xác định độ chuyển hoá khi hoà khí lạnh

$$\frac{\Delta T_m}{\Delta T_{cb}} = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_{l1}}$$

Quá trình kết thúc khi đạt được độ chuyển hoá theo yêu cầu. Số đường làm việc tương ứng với số bậc của tháp. Khác với phương pháp làm lạnh trung gian bằng thiết bị trao đổi nhiệt có $\alpha = \text{const}$, thì ở phương pháp hoà khí lạnh $\alpha = \text{const}$ chỉ khi $C_o = \text{const}$, thành phần của khí lạnh và hỗn hợp phản ứng như nhau và sau khi hoà vào nhau có $C_o = \text{const}$, tức nồng độ đầu C_{j0} của cấu tử tham gia phản ứng vào các bậc phải như nhau.

Các khoang (bậc) của tháp phản ứng được chứa đầy xúc tác. Giữa các bậc có khoảng không gian để hoà trộn khí lạnh, vì vậy cần có bộ phận phân phối khí hợp lý. Việc tính toán trong mỗi đoạn hoàn toàn giống như tính toán tháp đoạn nhiệt. Nhờ phương tiện tính toán hiện đại loại thiết bị này đã được chuẩn hoá và dễ dàng thiết lập chế độ làm việc tối ưu.

5.7.3. Các loại tháp phản ứng trong thực tế

Trong thực tế sản xuất loại tháp phản ứng, cũng như thiết bị khuấy có rất nhiều loại và phạm vi vận dụng cũng khác nhau, có thể tham khảo

trong các tài liệu chuyên môn. Ở đây chỉ nêu tượng trưng một số loại tháp được dùng trong công nghiệp (ví dụ tổng hợp amoniac). Về nguyên lý có thể chia theo hai loại: loại tháp và loại ống chùm. Giữa hai loại có sự kết hợp đa dạng khác.

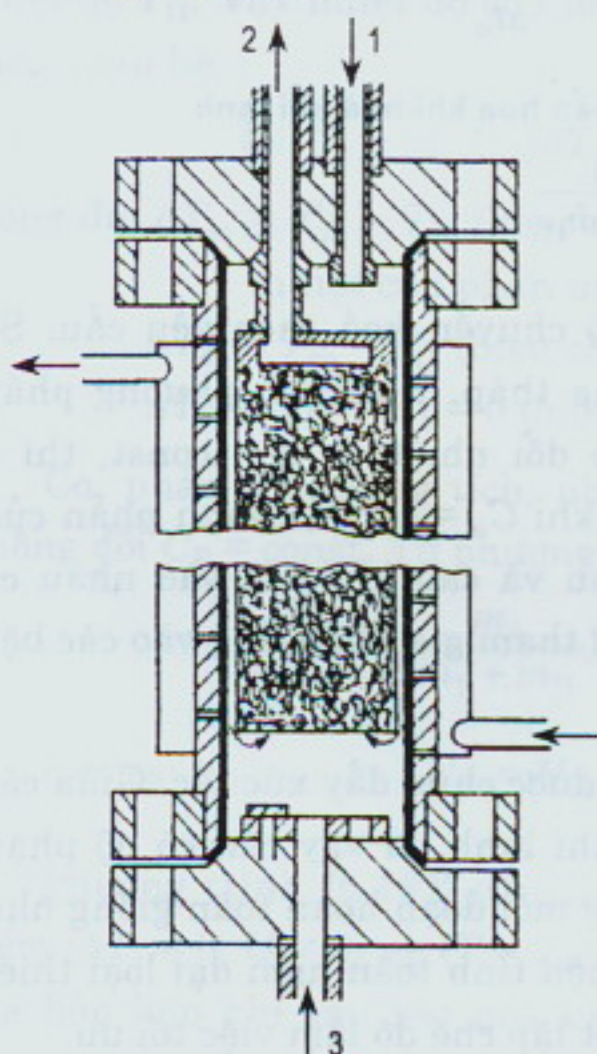
Dựa vào profil nhiệt độ có thể chia theo ba loại như sau:

1) Loại tháp phản ứng không làm lạnh bên trong (từ hình 5.36 đến hình 5.39).

2) Loại tháp phản ứng có bộ phận làm lạnh hỗn hợp phản ứng giữa chừng (làm lạnh trung gian) (từ hình 5.40 đến hình 5.43).

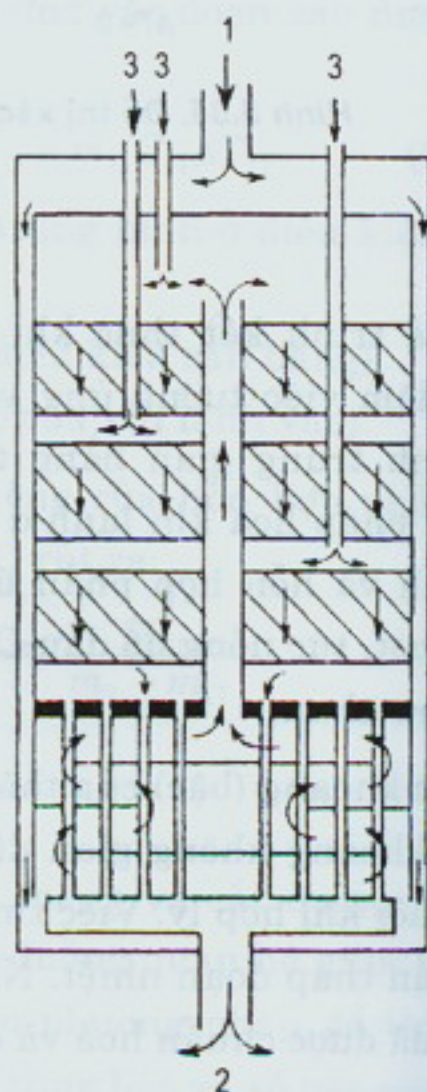
3) Loại tháp phản ứng có thiết bị làm lạnh gián tiếp (từ hình 5.44 đến hình 5.45).

5.7.3.1. Loại thiết bị phản ứng không làm lạnh trong không gian phản ứng



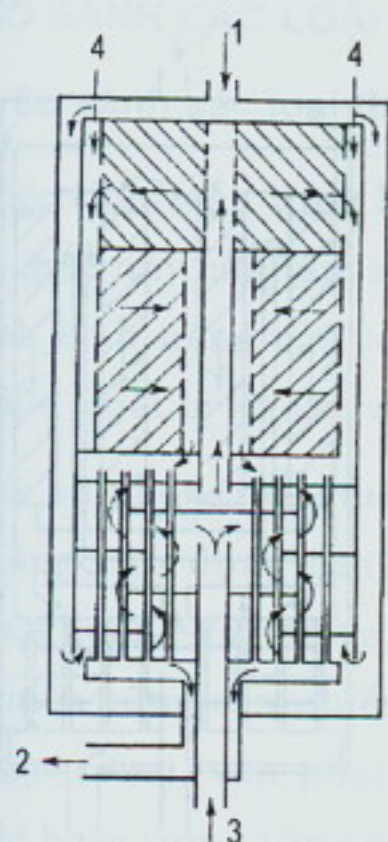
Hình 5.36. Thiết bị đổ đầy đệm:

1- khí vào; 2- khí ra; 3- khí hiệu chỉnh



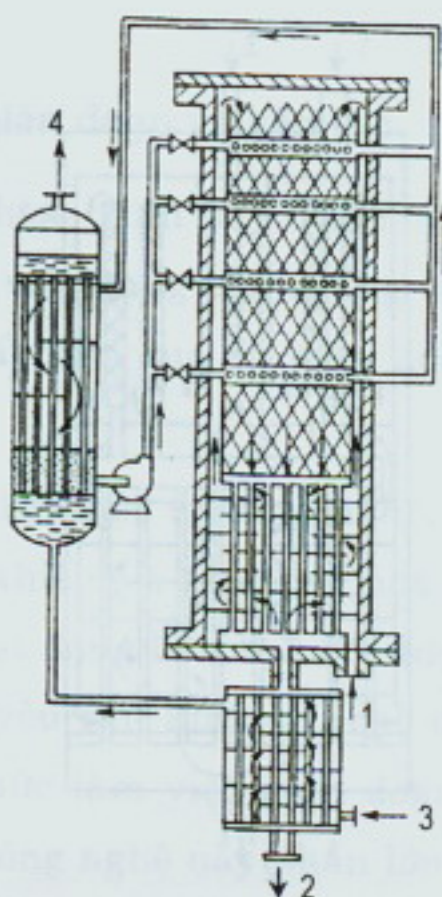
Hình 5.37. Thiết bị phản ứng với khí lạnh bổ sung:

1- khí vào; 2- khí ra; 3- khí bổ sung



Hình 5.38. Thiết bị phản ứng có bổ sung khí lạnh hướng bán kính:

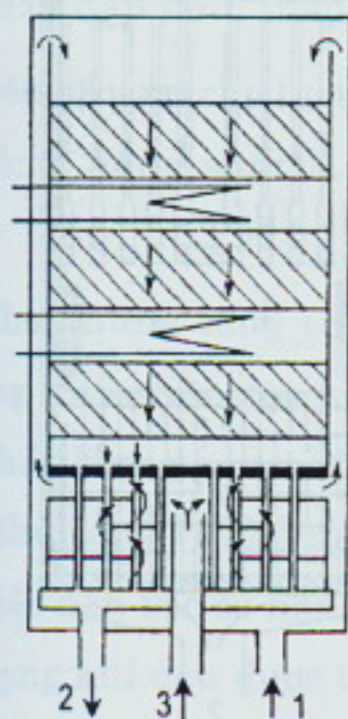
1- khí vào; 2- khí ra; 3- khí lạnh vào bậc 1; 4- khí lạnh vào bậc 2



Hình 5.39. Thiết bị phản ứng có tạo hơi nước giữa các lớp xúc tác:

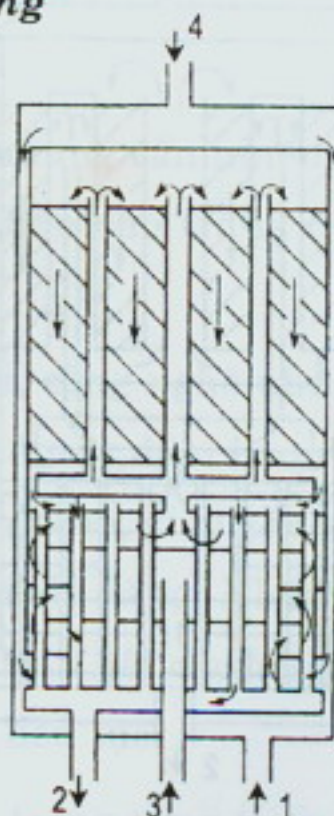
1- khí vào; 2- khí ra;
3- nước; 4- hơi nước

5.7.3.2. Loại thiết bị có làm lạnh giữa chừng



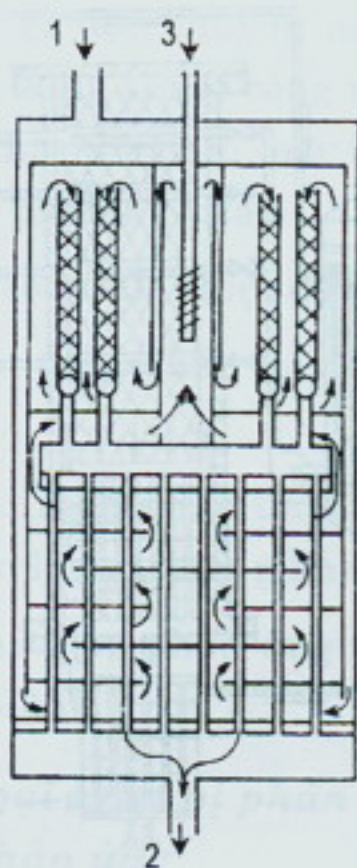
Hình 5.40. Thiết bị phản ứng có trao đổi nhiệt giữa các ngăn:

1- khí vào; 2- khí ra; 3- khí bổ sung

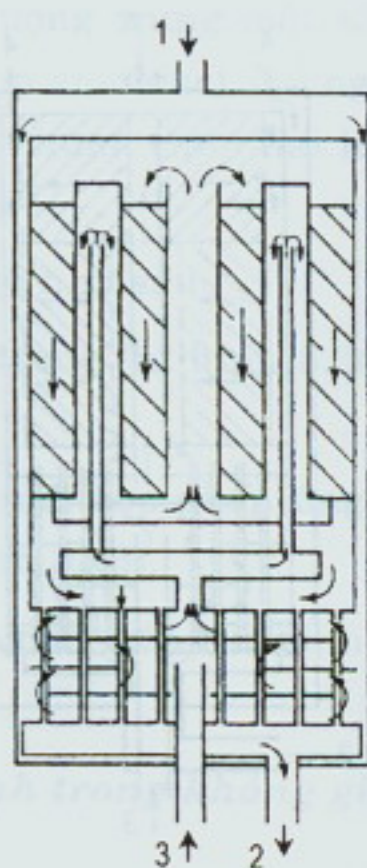


Hình 5.41. Thiết bị phản ứng loại TVA:

1- khí vào; 2- khí ra;
3- khí bổ sung; 4- khí thổi quanh

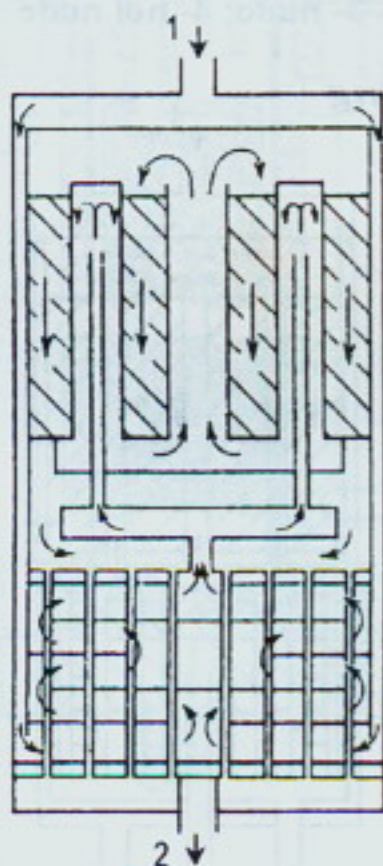


Hình 5.42. Thiết bị phản ứng dạng ống:
1- khí vào; 2- khí ra; 3- khí nóng

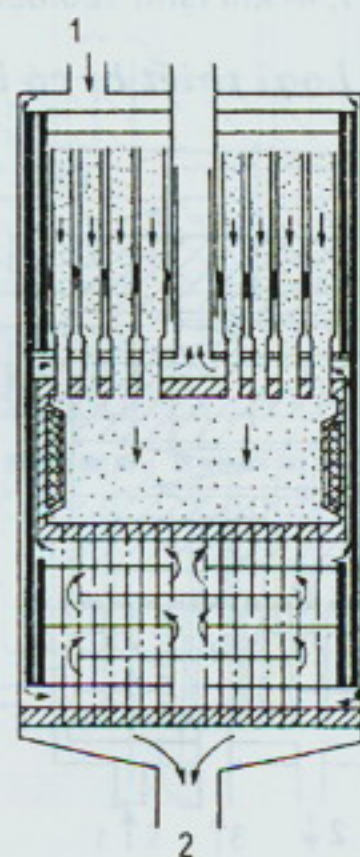


Hình 5.43. Thiết bị phản ứng dạng NEC

5.7.3.3. Loại thiết bị có làm lạnh gián tiếp



Hình 5.44. Thiết bị phản ứng dạng ống dòng cùng chiều:
1- khí vào; 2- khí ra



Hình 5.45. Thiết bị phản ứng dạng tấm, ngược chiều

5.8. SO SÁNH CÁC LOẠI THIẾT BỊ

5.8.1. So sánh các loại thiết bị làm việc gián đoạn và liên tục

Việc tính toán từng loại thiết bị đã được trình bày ở các mục trước. Trong mục này cần làm rõ hơn khả năng vận dụng của chúng trên cơ sở so sánh tính năng của loại thiết bị khuấy liên tục và gián đoạn, cũng như giữa thiết bị khuấy và đẩy lý tưởng.

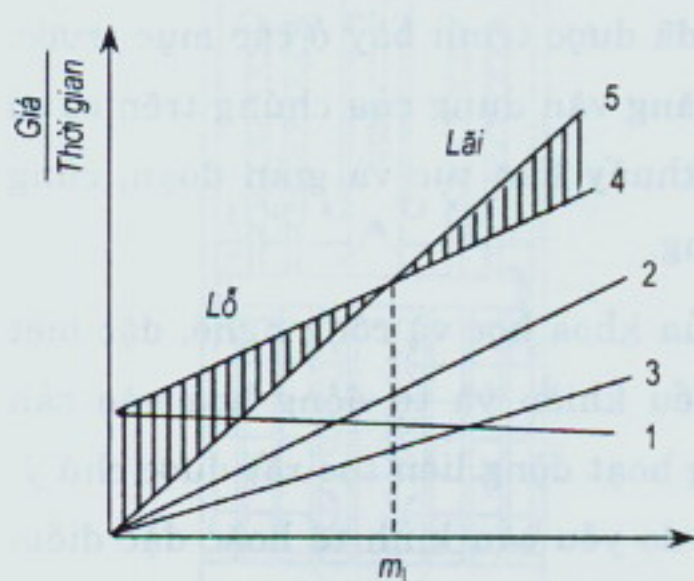
Với sự phát triển nhanh chóng của khoa học và công nghệ, đặc biệt khả năng vận dụng của kỹ thuật điều khiển và tự động hoá vào sản xuất, xu hướng xây dựng các hệ thống hoạt động liên tục rất được chú ý. Tuy nhiên cũng còn nhiều công nghệ do yêu cầu kinh tế hoặc đặc điểm kỹ thuật riêng, vẫn phải duy trì hình thức làm việc gián đoạn ở từng thiết bị hoặc trong từng công đoạn. Loại công nghệ này phần lớn được sử dụng ở qui mô nhỏ và thời gian phản ứng lâu. Phổ biến ở một số ngành công nghiệp đòi hỏi mỗi thiết bị có khả năng thực hiện nhiều chức năng, như công nghiệp bào chế thuốc, việc sử dụng thiết bị gián đoạn có nhiều ưu việt và hợp lý hơn, do công nghệ rất linh động. Nhược điểm chủ yếu của thiết bị gián đoạn là năng suất thấp. Tiêu tốn nhiều thời gian vô ích cho khâu nạp liệu, tháo liệu và khởi động.

Vốn đầu tư cho loại thiết bị gián đoạn rẻ, nhưng cần nhiều công việc thủ công, năng suất lao động thấp, rất khó khăn cho trang bị tự động hoá.

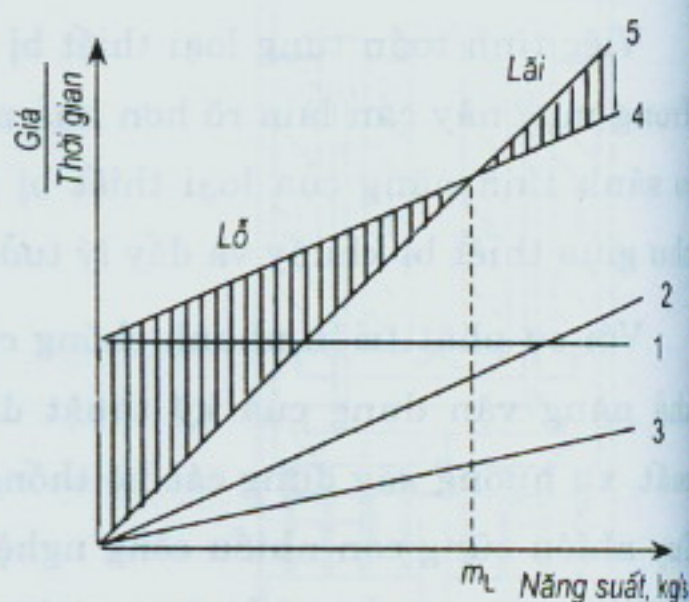
Cho những công trình qui mô lớn, hiện đại, công nghệ phức tạp, thì phương pháp liên tục hợp lý hơn. Với công nghệ này đảm bảo năng suất lớn, chất lượng sản phẩm cao, đồng đều và ổn định, tiêu tốn ít sức lao động thủ công vì khả năng trang bị tự động hoá dễ dàng. Những thiết bị làm việc liên tục có năng suất lớn, vận tốc cao. Hầu hết các hỗn hợp phản ứng dạng khí đều được thực hiện trong thiết bị liên tục.

Như vậy tùy thuộc vào yêu cầu công nghệ, trong từng trường hợp cụ thể mà người ta quyết định sử dụng hình thức nào của thiết bị. Theo quan điểm kinh tế có thể sơ lược đánh giá từng loại thiết bị dựa vào kinh

phí đầu tư và giá thành sản phẩm theo thời gian. Quan hệ so sánh được biểu diễn trên hình 5.46 và hình 5.47.



Hình 5.46. Đồ thị kinh tế cho hình thức gián đoạn



Hình 5.47. Đồ thị kinh tế cho hình thức liên tục

Nội dung của các đường biểu diễn trong đồ thị:

- Đường 1: Giá đầu tư cố định; không phụ thuộc vào năng suất; đầu tư cố định ở hình thức liên tục cao hơn nhiều so với hình thức gián đoạn (kể cả khấu hao và bảo hành).

- Đường 2: Giá biến động (gồm tiêu hao về điện, nước, hơi, v.v.); tỷ lệ với năng suất. Sự tiêu tốn này ở hệ gián đoạn có lớn hơn chút ít, vì phải tiêu hao cho giai đoạn đóng mở máy, năng lượng không được sử dụng triệt để.

- Đường 3: Tiêu hao cho nguyên vật liệu. Hai hệ đều sử dụng cho cùng loại vật liệu, nên giống nhau. Giá tiêu hao này tỷ lệ với năng suất.

- Đường 4: Tổng tiêu tốn cho công trình.

- Đường 5: Chấp nhận khấu hao giống nhau cho hai hình thức.

Nhìn vào hai đồ thị, phần gạch chéo đặc trưng cho lỗ, lãi của hai hình thức, cho thấy: Điểm cắt giữa hai đường 4 và 5 tại m_L được coi điểm lỗ. Phần phía trước m_L là lỗ, còn phần phía sau là lãi. Có nghĩa là với năng suất bé hơn m_L công trình không mang lại lợi nhuận. Giá trị m_L

càng bé thì sự thích nghi kinh tế càng tốt. Vì vậy qua đồ thị khẳng định, phương thức gián đoạn chỉ thích ứng cho những công trình có năng suất bé. Trái lại ở những công trình có năng suất lớn sử dụng phương thức liên tục đem lại lợi nhuận cao hơn.

5.8.2. So sánh thiết bị đẩy và khuấy lý tưởng

Diễn biến của nồng độ trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục, ổn định không phụ thuộc vào thời gian và không gian, còn trong thiết bị đẩy lý tưởng chỉ phụ thuộc vào không gian. Bắt đầu của phản ứng quan sát thấy rằng, vận tốc phản ứng trong tháp lớn hơn trong bình khuấy. Điều này được minh họa qua ví dụ đơn giản cho phản ứng bậc 1: $A \rightarrow R$, với vận tốc phản ứng $r = kC_A$.

Từ phương trình cân bằng vật liệu: $\dot{V}dC_A = v_A r dV_R$

rút ra:
$$-\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{r} = \frac{1}{\dot{V}} \int_0^{V_R} dV_R = \frac{V_R}{\dot{V}} \equiv \tau, \text{ với } v_A = -1$$

ở đây τ là thời gian lưu trung bình của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị.

Mặt khác thay $r = kC_A$ tích phân trên được tính:

$$-\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{kC_A} = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{C_A}{C_0}\right) = \tau$$

Tức:
$$\frac{C_A}{C_0} = e^{-k\tau} \quad (5.164)$$

Tính theo độ chuyển hoá:

$$U_A = 1 - \frac{C_A}{C_0} = 1 - e^{-k\tau} \quad (5.165)$$

Đối với thiết bị khuấy lý tưởng có phương trình cân bằng vật liệu:

$$\dot{V}\Delta C = v_A r V_R \text{ hoặc } \dot{V}(C_A - C_0) = -kC_A V_R$$

Rút ra:

$$\frac{C_A}{C_0} = \frac{1}{1 + k\tau} \quad (5.166)$$

Viết theo độ chuyển hoá:

$$U_A = 1 - \frac{\dot{C}_A}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + k\tau} = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad (5.167)$$

So sánh độ chuyển hoá của hai loại thiết bị đẩy và khuấy trong cùng điều kiện, ví dụ ở $\tau = 1$ h và $k = 1$ h⁻¹ ta có độ chuyển hoá của tháp phản ứng là 0,63 và của bình khuấy là 0,5. Như vậy với cùng độ chuyển hoá, thiết bị đẩy lý tưởng sẽ có thể tích thiết bị bé hơn.

Quan hệ thể tích giữa tháp và bình với độ chuyển hoá ở bậc phản ứng khác nhau ta có đồ thị hình 5.48.

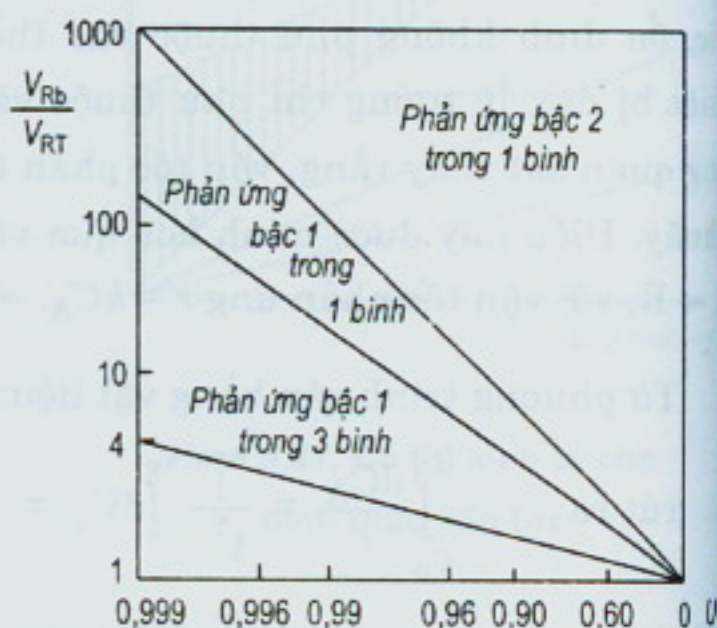
Từ đồ thị ta thấy rằng, thể tích của thiết bị đẩy lý tưởng bé hơn nhiều so với thể tích bình khuấy trong cùng điều kiện làm việc, đặc biệt ở phản ứng bậc cao và độ chuyển hoá lớn.

Thiết bị đẩy và khuấy lý tưởng là hai loại đặc trưng của

sản phẩm, cơ chế phản ứng phụ thuộc nhiều vào loại thiết bị. Nhìn chung thiết bị đẩy lý tưởng được sử dụng khi hệ có xuất hiện phản ứng phụ với độ chuyển hoá cao, còn loại bình khuấy được dùng để đạt được sản phẩm mong muốn qua độ chuyển hoá cao. Chẳng hạn dùng hai loại thiết bị cho quá trình tổng hợp polyme và các phản ứng có kết tinh sẽ thấy các sản phẩm hoàn toàn khác nhau.

Cũng cần lưu ý, khi nói đến thiết bị loại đẩy lý tưởng không có nghĩa là nó có dạng tháp hoặc nói đến thiết bị khuấy không phải chỉ ra một cái bình, mà cần phân biệt ở đây là hàm phân bố thời gian lưu.

Khác với thiết bị khuấy, tháp có quan hệ giữa bề mặt tiếp xúc pha và thể tích thiết bị hợp lý hơn, nên khả năng trao đổi nhiệt tốt hơn.



Hình 5.48. Quan hệ phụ thuộc giữa tỷ số thể tích với độ chuyển hoá:

V_{Rb} - thể tích bình khuấy; V_{RT} - thể tích tháp

Chuỗi bình khuấy có đặc điểm gần với thiết bị loại tháp, nếu số bình trong chuỗi rất lớn.

Khi cần hồi lưu lại lượng vật liệu không mong muốn thì dùng bình khuấy, còn với tháp hoặc chuỗi bình khuấy khi không có hồi lưu sẽ cho kết quả tốt hơn.

5.8.3. Kết luận

Việc tính toán một thiết bị loại tháp hoặc bình khuấy đều phải dựa vào phương trình cân bằng vật liệu và nhiệt lượng. Khi nói đến quan hệ lý tưởng của tháp hoặc bình khuấy, tức bỏ qua sự thay đổi nồng độ và nhiệt độ theo hướng trục. Quan hệ đạo hàm cho tính toán thể tích hoặc độ chuyển hoá đều xuất phát từ các phương trình cân bằng ở trạng thái ổn định. Đối với loại tháp có xúc tác thay vì thể tích, trước tiên cần xác định lượng xúc tác cần thiết để chuyển hoá.

Việc tính toán tháp phản ứng dựa vào kết quả của chuỗi bình khuấy có sai số phụ thuộc vào số bình trong chuỗi; số bình càng lớn sai số càng nhỏ.

Trong thực tế đối với tháp phản ứng, người ta thường chia bậc đoạn nhiệt. Giữa các bậc thực hiện quá trình trao đổi nhiệt để đưa về nhiệt độ phản ứng theo phương pháp gián tiếp hoặc trực tiếp hoà khí lạnh (có cùng thành phần với hỗn hợp đầu). Điều này tạo điều kiện cho tháp làm việc gần với điều kiện đẳng nhiệt để đạt độ chuyển hoá cao nhất.

So sánh quá trình liên tục và gián đoạn cho thấy, với công trình có qui mô lớn quá trình liên tục có lợi hơn, với quá trình gián đoạn chỉ thích ứng ở qui mô nhỏ và thiết bị được sử dụng đa năng. Tuy nhiên việc lựa chọn phương pháp nào phải do chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật quyết định.

Đối với những phản ứng phức tạp, như phản ứng nối tiếp hoặc phản ứng song song, bên cạnh độ chuyển hoá còn có tính chọn lọc và hiệu suất là những chỉ tiêu quan trọng để chọn điều kiện phản ứng và loại thiết bị. Để khắc phục sản phẩm không mong muốn khi độ chuyển hoá lớn thì dùng thiết bị loại tháp, và cũng có thể dùng thiết bị khuấy khi cần đạt được sản phẩm mong muốn qua độ chuyển hoá cao.

5.9. CÁC LOẠI THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG THỰC TẾ SẢN XUẤT HOÁ CHẤT VÀ THỰC PHẨM

Nghiên cứu thiết bị lý tưởng cho phép đơn giản hoá và chấp nhận mọi yếu tố ảnh hưởng gây phiền phức cho quá trình tính toán đều được bỏ qua. Trong thực tế những yếu tố này rất quan trọng có ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc thiết bị làm thay đổi quá trình phản ứng, công nghệ và giảm hiệu quả kinh tế, đặc biệt tạo ra những đặc điểm riêng tùy thuộc vào hệ thống vật chất kể cả xúc tác.

Vậy loại thiết bị thực tế sẽ tồn tại những điều kiện không lý tưởng đó là:

- Vùng chết (là vùng không có dòng hỗn hợp phản ứng đi qua hoặc không tiếp xúc nhau);
- Đoạn dòng (không đảm bảo thời gian lưu);
- Các quá trình khuếch tán (hiện tượng khuấy trộn ngược, đặc biệt trong các tháp phản ứng tạo dòng khuếch tán ngược ngăn cản phản ứng);
- Sự phân pha (đặc biệt hệ nhiều pha, chỉ có hiện tượng khuấy trộn đơn điệu tạo hiện tượng phân lớp giảm quá trình tiếp xúc);
- Profil vận tốc không đều;
- Profil nhiệt độ theo hướng bán kính (đặc biệt trong các tháp, nên cần tạo quá trình trao đổi nhiệt để dung hoà);
- Các quá trình phản hoạt tính (đặc biệt các thiết bị có xúc tác).

Vì vậy khi tính toán vận dụng trong thực tế sản xuất cần lưu ý để chọn thiết bị phù hợp nhất. Trong từng phạm vi sử dụng sẽ giới thiệu sơ bộ các loại thiết bị sau đây.

5.9.1. Thiết bị cho những phản ứng trong pha khí đồng thể

Với loại này cần chú ý nguồn nhiệt phát sinh. Những phản ứng tỏa nhiệt, như phản ứng cháy thường có vận tốc phản ứng lớn. Vì vậy phản ứng lớn có cấu tạo dạng buồng đốt. Hình 5.49a, b với loại thiết bị này cần phải đề phòng nổ, nên phải khống chế ngặt nghèo chế độ làm việc.

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Cơ cấu đốt (clo hoá)		Phù hợp cho phản ứng có vận tốc lớn. Khe đốt khác nhau (ngọn lửa hỗn hợp và ngọn lửa khuếch tán) trong ngọn lửa có nhiệt độ rất cao, nên ở đó các liên kết hữu cơ kém bền vững
Thiết bị ống (polyme hoá etylen ở áp suất cao)		Chiều dài ống đến 1000 m; bảo đảm thời gian lưu; không có bộ phận di chuyển. Tổn thất áp suất khi lưu lượng lớn. Có khả năng làm lạnh
Bình khuấy (polyme hoá etylen ở áp suất cao)		Khuấy trộn hoàn toàn. Bề mặt gia nhiệt bé hơn loại tháp. Có khả năng làm việc bán liên tục
Chuỗi bình khuấy (clo hoá metan)		Độ chuyển hoá cao hơn so với một bình. Có khả năng điều chỉnh sản phẩm và nhiệt độ. Có khả năng làm lạnh
Buồng phản ứng (thiết bị nhiều ngăn) (polyme hoá áp suất cao)		Phân biệt vùng phản ứng qua vách ngăn. Tương tự như chuỗi bình khuấy. Không gian sử dụng nhỏ
Thiết bị tạo xoáy (clo hoá)		Có ống tâm tạo xoáy. Có kết cấu giống loại tháp phản ứng. Quan hệ thời gian lưu giống loại bình khuấy. Không có bộ phận chuyển động
Thiết bị có tuần hoàn (clo hoá)		Phù hợp cho phản ứng có vận tốc bé. Có khả năng làm lạnh

Hình 5.49a. Thiết bị phản ứng hệ khí cho quá trình toả nhiệt

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Lò tái tạo (đốt trực tiếp)		Giữa pha nóng và phản ứng còn có pha trung gian (khí trơ hoặc hơi nước). Có trang bị bộ phận chuyển (phương pháp Wulff). Thường sử dụng trong xí nghiệp sản xuất pin
Thiết bị đốt nóng chuyển động (đốt trực tiếp)		Ở phần tái tạo thường dùng than nóng ($5 \div 20$ mm), sau đó vận chuyển đến vùng phản ứng. Dùng hơi ngăn sự hỗn hợp giữa khói và sản phẩm
Thiết bị tăng sôi (đốt trực tiếp)		Theo phương pháp Basf. Dùng Koks làm chất tải nhiệt. Vùng bên trên xảy ra phản ứng tạo bồ hóng. Vùng đốt nóng và phản ứng có thể tiến hành trong thiết bị riêng lẻ
Thiết bị phòng đốt (đốt trực tiếp khí)		Quá trình hai cấp (nhiệt độ cao). Quá trình một cấp chỉ đốt cháy nguyên liệu

Hình 5.49b. Thiết bị phản ứng hệ khí cho quá trình thu nhiệt

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Thiết bị đốt điện	a) Mỏ hồng, H_2O b) Tải nhiệt c) $CH_4 + NH_3$	a) Quá trình tạo cung sáng trực tiếp đốt nóng trong cung sáng; b) Cung sáng cùng hydro. Hydro được dùng như chất tải nhiệt làm nóng trực tiếp; c) Quá trình Fluchm. Trở nóng với lớp sôi graphit
Lò đốt dạng ống (làm nóng trực tiếp)		Ống dài 50 ÷ 200 m. Truyền nhiệt qua bức xạ. Đốt nóng bằng khối lò

Hình 5.49c. Thiết bị phản ứng hệ khí cho quá trình thu nhiệt

5.9.2. Thiết bị cho những phản ứng trong pha lỏng

Các phản ứng trong pha lỏng cũng thường là phản ứng tỏa nhiệt, nên thiết bị được dùng nhiều loại tương tự như trường hợp pha khí có phản ứng tỏa nhiệt. Với hệ nhiều pha cần tăng vận tốc truyền chất, do đó kết cấu thiết bị cần có hệ thống khuấy trộn, như cánh khuấy, tuần hoàn v.v... (hình 50).

5.9.3. Thiết bị cho các phản ứng dị thể xúc tác

Trong hệ phản ứng có xúc tác dị thể rắn cần tăng cường quá trình truyền chất, nên vận tốc dòng phải lớn. Loại thiết bị này có cấu tạo đa dạng, nhưng chủ yếu dạng ống, tháp bên trong có đồ đầy xúc tác theo hai cách (hình 5.51a, b, c, d):

- Xúc tác có cấu trúc tĩnh (đổ thành lớp hoặc xếp theo thứ tự);
- Xúc tác chuyển động (tầng sôi hoặc vận chuyển).

5.9.4. Thiết bị cho những phản ứng khí - lỏng (hình 5.52)

Với loại thiết bị này có kết cấu bộ phận khuấy trộn tạo điều kiện tiếp xúc tốt giữa khí và lỏng (cánh khuấy, sục). Tiêu chuẩn đánh giá gồm:

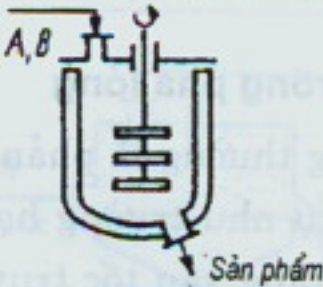
- Bề mặt tiếp xúc pha (thông qua kích thước của hạt hoặc giọt);
- Quan hệ khí - lỏng;
- Đặc điểm của quá trình truyền nhiệt;
- Thời gian lưu giữa các pha.

5.9.5. Thiết bị cho những phản ứng ba pha

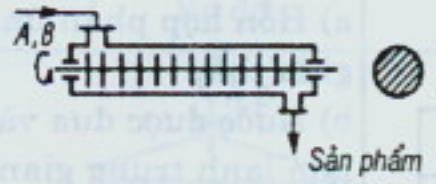
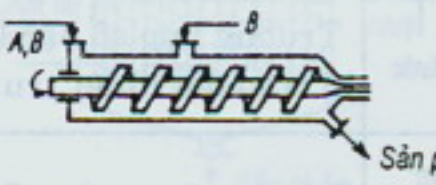
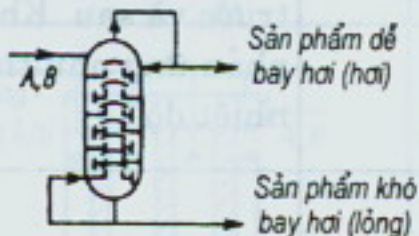
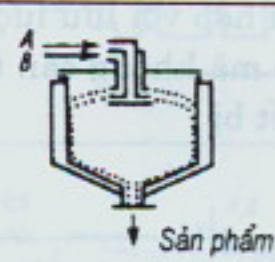
Hệ phản ứng này thường tồn tại theo hai dạng:

- Lớp xúc tác (thiết bị loại màng, thiết bị cho lỏng chuyển động từ đáy lên);
- Huyền phù (thiết bị khuấy, cột bọt hoặc lớp sôi).

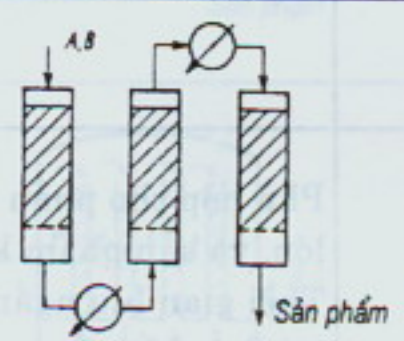
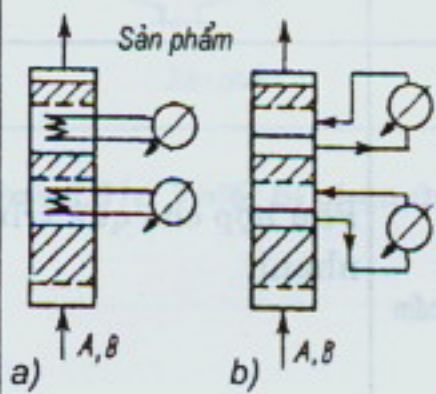
Huyền phù được tạo thành nhờ khí và hạt xúc tác phân bố đều trong lỏng, khi hạt xúc tác có đường kính $< 100 \mu\text{m}$ và chiếm không quá 1% thể tích (hình 5.53).

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Loại ống	Xem hình 5.49a	Ống dài đến 100 m. Phù hợp cho phản ứng nhanh với nguồn nhiệt bé. Không thích hợp môi trường nhớt
Bình khuấy gián đoạn		Không phù hợp với phản ứng tỏa nhiệt mạnh. Phù hợp cho phản ứng chậm. Có thể làm việc bán liên tục
Bình khuấy liên tục	Xem hình 5.49a	Phù hợp với phản ứng nhanh và tỏa nhiệt với độ chuyển hoá nhỏ. Hạn chế chuyển hoá do khuấy trộn ngược
Chuỗi bình khuấy	Xem hình 5.49a	Phù hợp cho phản ứng chậm
Buồng phản ứng	Xem hình 5.49a	Dạng đặc biệt của chuỗi bình khuấy. Phù hợp với phương pháp riêng
Thiết bị phản ứng có tuần hoàn	Xem hình 5.49a	Tương tự thiết bị khuấy liên tục kết hợp được với thiết bị trao đổi nhiệt. Không có bộ phận di động
Thiết bị tạo xoáy	Xem hình 5.49a	

Hình 5.50a. Thiết bị phản ứng hệ lỏng

Thiết bị nhiều ngăn khuấy		Phân bố thời gian lưu rất hẹp. Không phù hợp với môi trường nhớt cao và với phản ứng có nguồn nhiệt lớn
Thiết bị vít xoắn		Phù hợp với môi trường nhớt cao. Hỗn hợp phản ứng có thể đưa vào ở vị trí bất kỳ
Thiết bị đĩa chớp		Vừa phản ứng vừa chưng luyện. Đảo trộn mạnh trên đĩa và dòng khí trơ. Cân bằng có thể xê dịch
Thiết bị tạo màng		Phù hợp với phản ứng rất nhanh mà không có nguồn nhiệt quá lớn. Có khả năng cấp nhiệt tốt

Hình 5.50b. Thiết bị phản ứng hệ lỏng

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Hệ thống tháp phản ứng		Phù hợp với lưu lượng lớn. Sự thay đổi nhiệt độ lớn, đặc biệt ở tháp 1. Dùng cho phản ứng thu nhiệt với gia nhiệt giữa chừng. Tổn thất áp suất cao
Thiết bị phản ứng nhiều bậc có trao đổi nhiệt trung gian		a) Hệ thống trao đổi nhiệt trong tháp. b) Hệ thống trao đổi nhiệt bổ sung cần thiết. Phù hợp chiều cao từng bậc. Dùng làm lạnh trung gian cho phản ứng tỏa nhiệt

Hình 5.51a. Thiết bị phản ứng dị thể xúc tác theo bậc nhiệt độ

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Thiết bị phản ứng nhiều bậc có trộn khí lạnh giữa chừng		a) Hỗn hợp phản ứng được nạp ở giữa tháp b) Nước được đưa vào ở thân tháp làm lạnh trung gian bằng hoà khí lạnh cho phản ứng toả nhiệt Trường hợp số bậc lớn dùng thiết bị trao đổi nhiệt trung gian
Thiết bị đồ đầy đệm xúc tác		Cấu tạo đơn giản. Có gia nhiệt trước và sau. Không phù hợp với phản ứng phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ
Thiết bị có dòng bán kính		Phù hợp với lưu lượng lớn, trở lực nhỏ mà không cần tăng đường kính thiết bị
Thiết bị đồ đầy đệm xúc tác có làm nóng trực tiếp		Phù hợp với phản ứng thu nhiệt. Dùng như lò Claus
Thiết bị có lớp xúc tác mỏng		Phù hợp cho phản ứng có vận tốc lớn, và sản phẩm kém bền vững. Thời gian lưu ngắn. Xúc tác được bố trí theo kết cấu
Lò phản ứng tái tạo		Phù hợp cho quá trình tiếp xúc nhanh

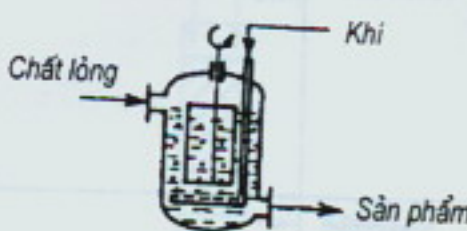
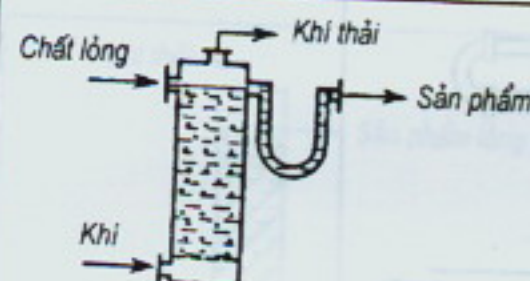
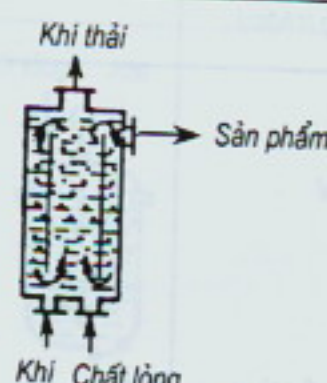
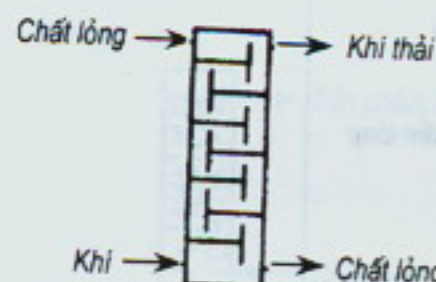
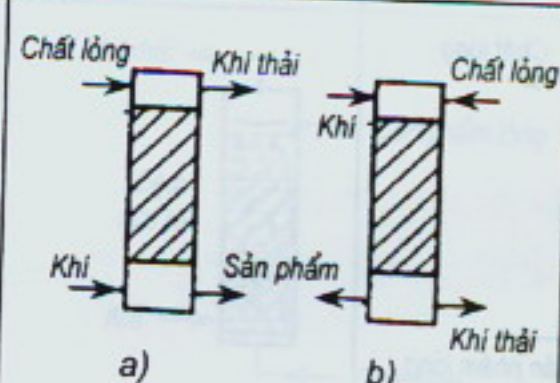
Hình 5.51b. Thiết bị phản ứng dị thể khí rắn có kết cấu riêng

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Thiết bị loại ống chùm (có gia nhiệt bằng chất tải nhiệt lỏng)		Ống chứa xúc tác. Chất tải nhiệt lỏng chảy qua lớp xúc tác. Có bộ phận định hướng làm tăng sự cấp nhiệt. Vận tốc chuyển động lớn, tổn thất áp suất lớn, tạo profil nhiệt độ theo phương bán kính. Phù hợp cho áp suất trung bình
Thiết bị loại ống chùm (có gia nhiệt bằng chất tải nhiệt khí)		Dùng phù hợp cho phản ứng thu nhiệt. Chất tải nhiệt là khí nóng và hơi nước. Buồng đốt được tách riêng. Tải nhiệt qua ống chứa đầy xúc tác
Lò Fischer - Tropsch		Môi trường nóng - lạnh trong ống. Xúc tác được đổ vào giữa các bản mỏng. Quá trình trao đổi nhiệt với nước sôi và hơi ngưng tụ rất mạnh. Điều khiển qua áp suất
Thiết bị theo phương pháp Claude		Phù hợp cho phản ứng tỏa nhiệt. Hỗn hợp khí vào được làm nóng trước khi vào tháp. Kết cấu đơn giản. Làm việc ở áp suất cao. Đốt nóng bằng lò điện (lò Fauser)

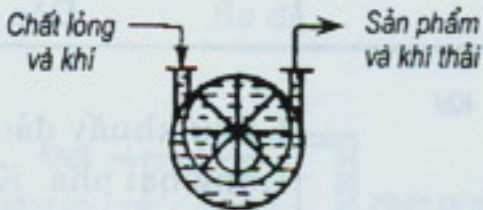
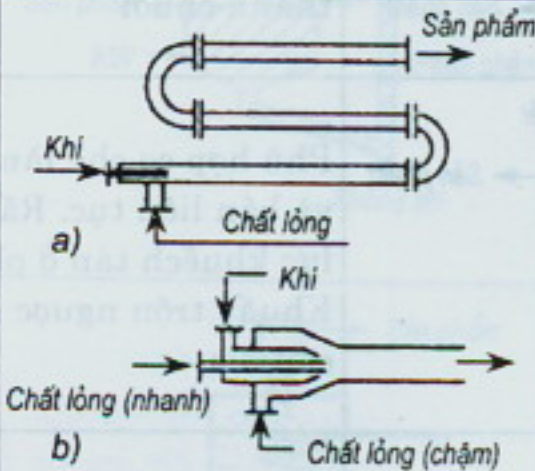
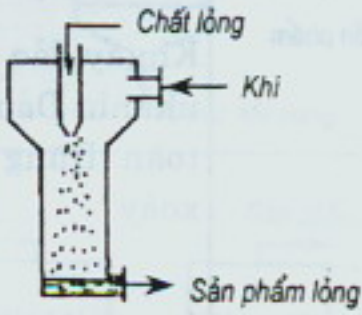
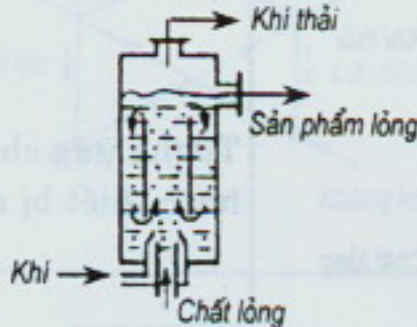
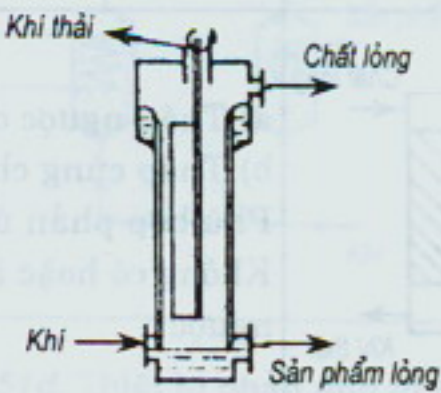
Hình 5.51c. Thiết bị phản ứng dị thể có trao đổi nhiệt

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Thiết bị xúc tác chuyển động		Phù hợp cho phản ứng thu nhiệt tiếp xúc nhanh (tương tự hình 5.49b)
Thiết bị xúc tác tầng sôi		Thích hợp cho phản ứng tỏa nhiệt
Thiết bị tầng sôi có bậc tái tạo		Đặc biệt thích hợp cho phản ứng thu nhiệt. Khí nóng có thể bổ sung (tương tự hình 5.49b)
Thiết bị thổi xúc tác		Hạt xúc tác rất mịn được vận chuyển liên tục tuần hoàn giữa các buồng phản ứng cùng khí nóng và lạnh

Hình 5.51d. Thiết bị phản ứng dị thể xúc tác chuyển động

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Thiết bị khuấy sục khí		Có sự khuấy đảo ngược mạnh trong hai pha. Khả năng làm việc bán liên tục. Có thể tạo thành chuỗi
Thiết bị phản ứng loại sục bọt		Phù hợp cơ chế làm việc liên tục và bán liên tục. Rất tốt, nếu trở lực khuếch tán ở pha lỏng. Khuấy trộn ngược mạnh qua cơ cấu đĩa
Thiết bị tạo xoáy		Khuấy đảo tốt và toả nhiệt nhanh. Đảo trộn ngược hoàn toàn. Dùng ống tâm hoặc tạo xoáy
Thiết bị phản ứng loại đĩa		Tương ứng chuỗi bình khuấy hoặc thiết bị sục bọt
Thiết bị phản ứng loại màng		a) Tháp ngược chiều; b) Tháp cùng chiều. Phù hợp phản ứng nhanh. Không có hoặc ít khuấy trộn ngược

Hình 5.52a. Thiết bị phản ứng hệ khí - lỏng

Thiết bị phản ứng loại bơm vòng nước		
Thiết bị phản ứng với vòi phun		
Thiết bị phản ứng loại phun tia		
Thiết bị loại phun tia có ống tâm		
Thiết bị tạo màng		

Hình 5.52b. Thiết bị phản ứng hệ khí - lỏng

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Thiết bị loại đệm màng chất lỏng		Làm việc cùng chiều và ngược chiều. Có nguy cơ nghẽn ở dòng ngược chiều. Ở dòng cùng chiều tạo được lưu lượng lớn. Tải nhiệt được thực hiện nhờ dòng khí hoặc lỏng hoặc dòng tuần hoàn đưa vào tháp
Thiết bị phản ứng loại lắng		Chỉ với lực tải của khí bé. Chất rắn được giữ trong giỏ để tránh phân tán vì lực xoáy. Ưu điểm truyền nhiệt qua tường tốt
Thiết bị loại khuấy trộn có xúc tác huyền phù		Làm việc liên tục hoặc gián đoạn. Khuấy trộn hoàn toàn. Bổ sung thêm nếu trở lực dòng chảy ở phía lưu thể lỏng
Thiết bị loại sục bọt cùng xúc tác huyền phù		Cơ chế làm việc là cột chuyển động giữa sự lắng của hạt rắn và bọt khí lớn. Nồng độ xúc tác không đều
Thiết bị phản ứng loại tầng sôi		Khó khăn là cần tách hạt rắn và điều chỉnh độ cao của đệm xúc tác

Hình 5.53. Thiết bị phản ứng hệ ba pha

5.9.6. Thiết bị không xúc tác cho phản ứng khí - rắn

Tuỳ theo điều kiện riêng của phản ứng mà hệ phản ứng khí - rắn có kết cấu khác nhau. Phần lớn nhiệt phản ứng rất cao do sự cần thiết của quá trình chuyển chất của vật rắn. Vì quá trình truyền nhiệt khó khăn, nên với loại phản ứng này thường được thực hiện trong quá trình cháy giữa vật rắn và khí.

Với phản ứng khí - rắn không xúc tác cần chú ý không những tính chọn lọc, mà còn quan tâm đến vị trí của các cấu tử, nhiệt độ, cũng như quan hệ hợp lý của sự chuyển chất để phản ứng tiến hành thuận lợi. Điều này đòi hỏi thời gian lưu, loại chuyển động của vật rắn được thực hiện, hoặc:

- Với thời gian lưu rất lớn của chất rắn (hàng giờ, có khi hàng ngày); Có nghĩa là sự vận chuyển của chất rắn được thực hiện theo trọng lực hoặc lực cơ học. Tuỳ loại thiết bị, trong trường hợp này quá trình truyền nhiệt và chuyển khối kém và hiệu suất quan hệ không gian - thời gian bé. Hạt rắn có kích thước lớn;

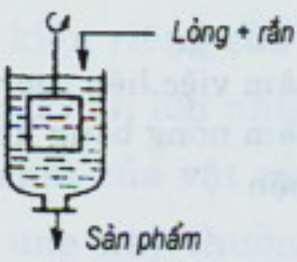
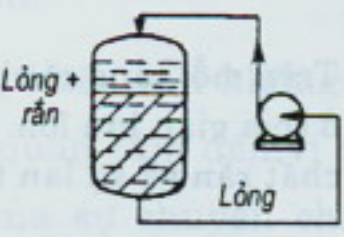
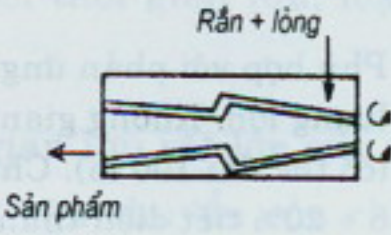
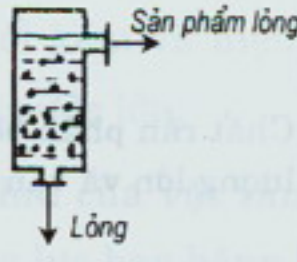
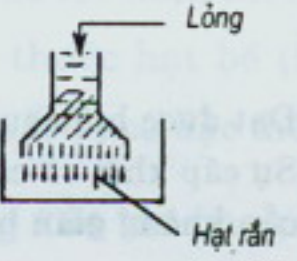
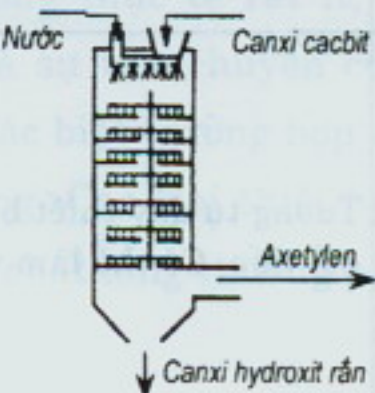
- Với thời gian lưu của vật rắn bé. Sự vận chuyển của vật rắn được thực hiện bằng trọng lực hay bằng khí thổi. Trường hợp này nói chung sự trao đổi nhiệt và chất tốt hơn, hiệu suất quan hệ không gian - thời gian tương đối lớn. Kích thước hạt bé (hình 5.54). Bên cạnh hai nhóm chính còn có một số loại thiết bị có đặc điểm riêng (các lò điện).

5.9.7. Thiết bị không xúc tác cho phản ứng lỏng - rắn

Loại này trong thực tế rất ít, vì có quá nhiều kết cấu riêng. Khó khăn lớn nhất là sự vận chuyển của chất rắn hoặc sự cấp khối và cấp nhiệt rất kém, đặc biệt trường hợp thành phần rắn chiếm đa phần trong hỗn hợp phản ứng. Các loại thiết bị này thường làm việc theo điều kiện bán liên tục, mà chất lỏng thường phải tuần hoàn liên tục (hình 5.55).

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Thiết bị phản ứng loại hầm lò		Làm việc liên tục và bán liên tục. Làm nóng bằng hơi nóng, năng lượng điện
Thiết bị phản ứng loại lò nhiều tầng		Trên mỗi tầng có chất rắn. Vận dụng ở thời gian lưu lớn. Phản ứng giữa chất rắn và sự lan toả nhiệt độ
Thiết bị phản ứng loại lò quay		Phù hợp với phản ứng nhanh và lưu lượng lớn. Không gian tận dụng lớn (có thể dài 100 m). Chất rắn chiếm 8 ÷ 20% tiết diện thùng
Thiết bị phản ứng loại màng khối		Chất rắn phân bố đều. Mật độ năng lượng lớn và vận tốc phản ứng lớn
Thiết bị tầng sôi		Đạt được hiệu suất và cường độ cao. Sự cấp khối và cấp nhiệt tốt với nhu cầu không gian hẹp
Thiết bị phản ứng loại tầng sôi nhiều bậc		Tương tự dây thiết bị tầng sôi mắc nối tiếp. Có thể làm việc ngược chiều

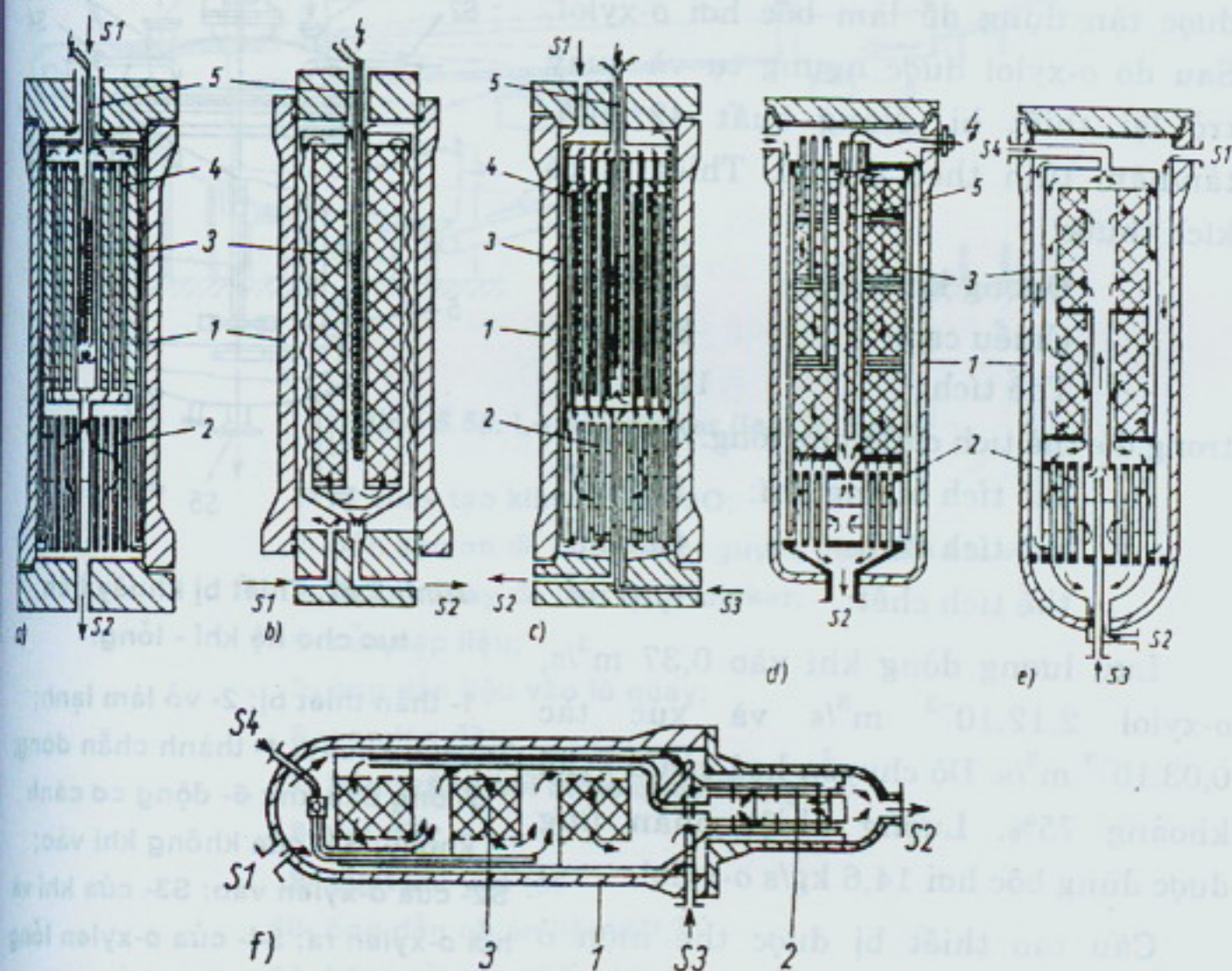
Hình 5.54. Thiết bị phản ứng không xúc tác hệ khí - rắn

Loại thiết bị	Sơ đồ	Đặc điểm
Thiết bị phản ứng loại bình khuấy		Phù hợp với lượng chất rắn ít, làm việc liên tục và gián đoạn
Thiết bị phản ứng loại bể có tuần hoàn		Làm việc bán liên tục. Chất rắn đọng trong bể và lỏng được bơm vào
Thiết bị loại nhào trộn		Dùng ở lượng chất rắn lớn và độ nhớt cao. Sự cấp nhiệt kém
Thiết bị loại tầng sôi		Làm việc bán liên tục. Chất rắn chứa trong thiết bị
Thiết bị loại vòi tạo sợi (sản xuất sợi nhân tạo)		Chất rắn xuất hiện trong quá trình tạo sợi
Thiết bị loại lò đốt tạo khí		Chất rắn được chuyển trong lò từ trên xuống dưới. Nước được đưa vào từ trên qua vòi cho đến khi ra khỏi thiết bị

Hình 5.55. Thiết bị phản ứng không xúc tác lỏng - rắn

5.9.8. Tháp tổng hợp amoniac

Tháp tổng hợp amoniac là loại thiết bị phản ứng hệ xúc tác khí - rắn. Hỗn hợp phản ứng ra khỏi thiết bị chứa 35% amoniac. Nồng độ của amoniac của hỗn hợp khí ra khỏi tháp phụ thuộc rất nhiều, chủ yếu là áp suất, thành phần khí trơ, lượng xúc tác và thành phần của hỗn hợp khí vào tháp. Tháp làm việc ở áp suất trong khoảng $15 \div 35$ MPa, nhiệt độ 400°C . Nhiệt độ tối đa phụ thuộc vào xúc tác là 530°C . Tải trọng của xúc tác từ $0,15 \div 0,45$ kmol/s.m³ xúc tác. Cấu tạo của thiết bị được thể hiện ở hình 5.56.



Hình 5.56. Thiết bị tổng hợp amoniac

a) tháp loại TVA (Tennessee - Valley - Authority);

b) tháp loại Casale;

c) tháp loại NEC (Nitrogen - Engng - corp);

d) tháp loại nhiều bậc đoạn nhiệt;

e) tháp có dòng ngang loại Haldor - Topsoe;

f) tháp có dòng ngang loại Kellogg;

1- vỏ chịu áp lực;

2- bộ phận trao đổi nhiệt;

3- xúc tác;

4- ống làm lạnh;

5- điện trở;

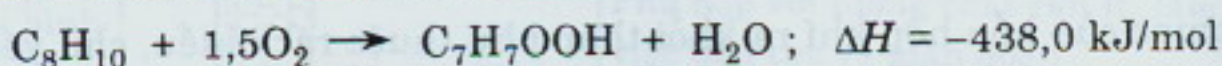
S1- cửa hỗn hợp khí vào;

S2- cửa hỗn hợp khí ra;

S3, S4- cửa trộn khí lạnh vào.

5.9.9. Thiết bị phản ứng loại bình khuấy cho hệ khí - lỏng

Loại thiết bị này là bình khuấy để thực hiện phản ứng oxy hoá *o*-xylol tạo thành *o*-tolyl axit và nước.

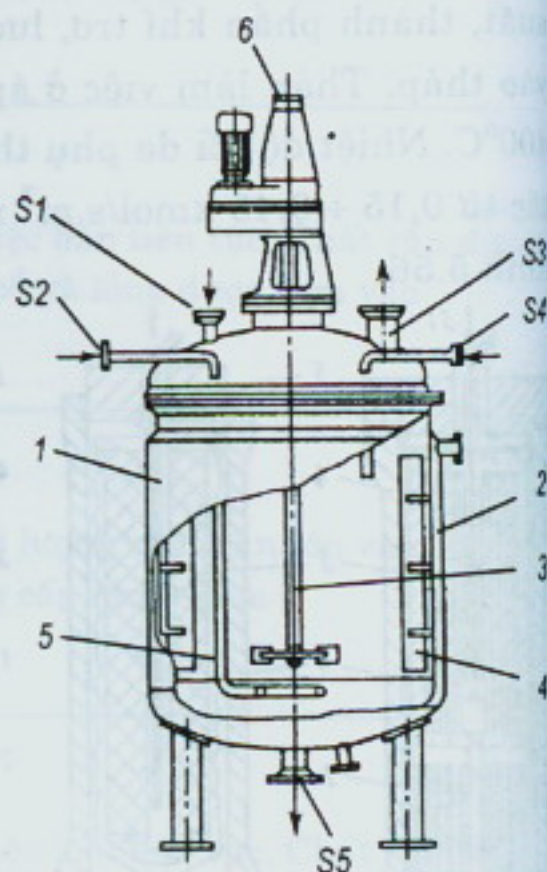


Phản ứng tiến hành ở áp suất 1,4 MPa và nhiệt độ 160°C. Xúc tác ở pha lỏng gồm tetrabrommetan và coban axetat với tỷ lệ 1 : 1. Nhiệt phản ứng được tận dụng để làm bốc hơi *o*-xylol. Sau đó *o*-xylol được ngưng tụ và quay trở lại thiết bị. Năng suất 42 kilô-tấn/năm tính theo *o*-tolyl. Thiết bị có kích thước:

Đường kính:	2,04 m
Chiều cao:	3,25 m
Thể tích:	12,75 m ³
trong đó: thể tích chứa pha lỏng:	4,90 m ³
thể tích buồng khí:	1,80 m ³
thể tích tĩnh:	4,95 m ³
thể tích chết:	1,10 m ³

Lưu lượng dòng khí vào 0,37 m³/s, *o*-xylol 2,12.10⁻³ m³/s và xúc tác 0,03.10⁻³ m³/s. Độ chuyển hoá của *o*-xylol khoảng 75%. Lượng nhiệt phản ứng được dùng bốc hơi 14,6 kg/s *o*-xylol.

Cấu tạo thiết bị được thể hiện ở hình 5.57.

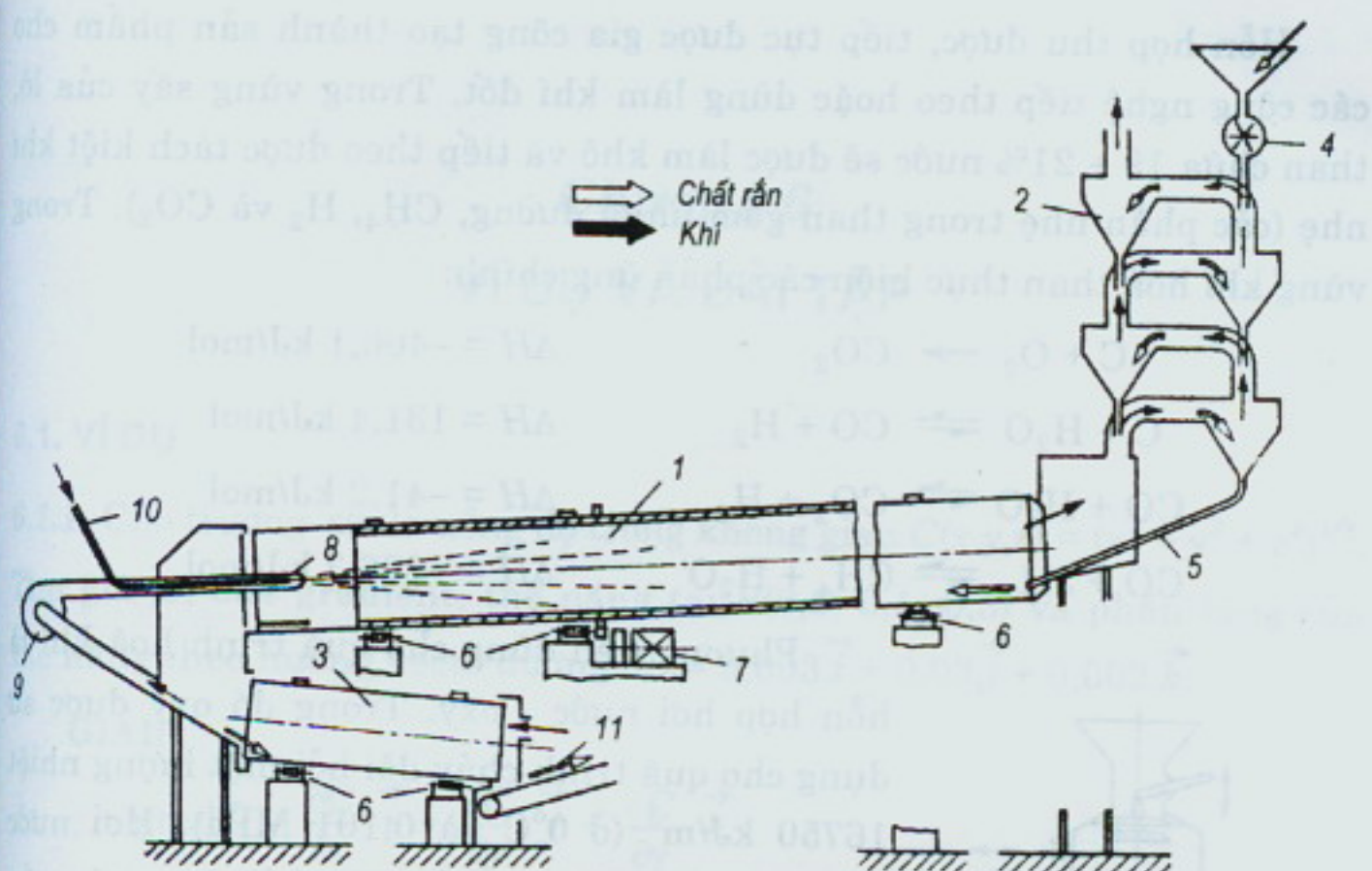


Hình 5.57. Thiết bị khuấy liên tục cho hệ khí - lỏng:

- 1- thân thiết bị; 2- vỏ làm lạnh;
- 3- cánh khuấy; 4- thành chắn dòng;
- 5- ống dẫn khí; 6- động cơ cánh khuấy;
- S1- cửa không khí vào; S2- cửa *o*-xylen vào; S3- cửa khí và hơi *o*-xylen ra; S4- cửa *o*-xylen lỏng vào; S5- cửa sản phẩm ra

5.9.10. Lò đốt klinker trong công nghệ sản xuất xi măng

Trong lò đốt klinker có rất nhiều phản ứng xảy ra. Các thành phần chính của hỗn hợp phản ứng có CaO, SiO₂, Al₂O₃ và Fe₂O₃ theo tỷ lệ sau: 45% (3CaO)(SiO₂); 25% (2CaO)(SiO₂); 12% (3CaO)(Al₂O₃) và 9% (4CaO)(Al₂O₃)(Fe₂O₃). Phản ứng tiến hành ở nhiệt độ 1450°C. Để phản ứng được thực hiện tốt, hỗn hợp được nghiền mịn, các hạt phân bố đều và thời gian lưu lớn. Hình 5.58 biểu thị lò đốt klinker.



Hình 5.58. Lò đốt klinker (loại lò quay):

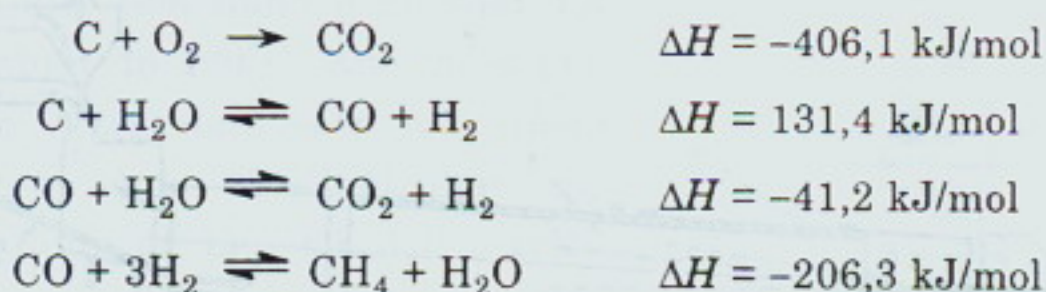
- 1- lò quay tạo klinker và CaO;
- 2- bốn xyclon để đốt nóng nguyên liệu đầu khí vào;
- 3- thùng quay để làm lạnh klinker;
- 4- cửa nạp liệu;
- 5- ống dẫn liệu vào lò quay;
- 6- con lăn đỡ;
- 7- bánh răng nối motor quay thùng;
- 8- vòi đốt;
- 9- quạt khí vào lò;
- 10- ống dẫn nhiên liệu đốt;
- 11- băng tải sản phẩm klinker

5.9.11. Lò khí hoá than

Than trước khi vào lò có dạng viên và quá trình được thực hiện theo ba bước:

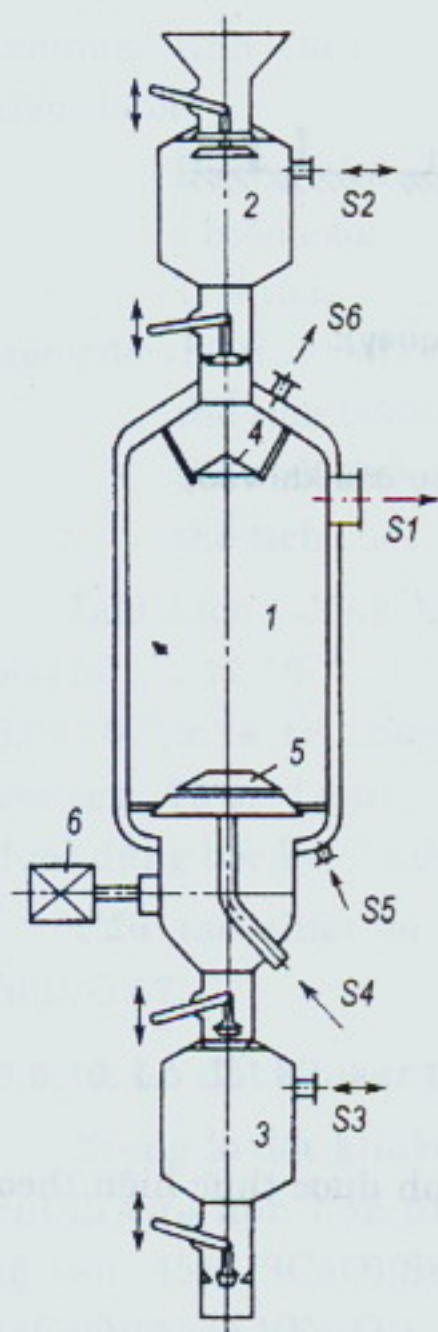
- Sấy khô than;
- Tách kiệt khí;
- Khí hoá than.

Hỗn hợp thu được, tiếp tục được gia công tạo thành sản phẩm cho các công nghệ tiếp theo hoặc dùng làm khí đốt. Trong vùng sấy của lò, than chứa $19 \div 21\%$ nước sẽ được làm khô và tiếp theo được tách kiệt khí nhẹ (các phân nhẹ trong than gồm nhựa đường, CH_4 , H_2 và CO_2). Trong vùng khí hoá than thực hiện các phản ứng chính:



Phương tiện dùng cho quá trình hoá khí là hỗn hợp hơi nước - oxy. Trong đó oxy được sử dụng cho quá trình cháy đòi hỏi một lượng nhiệt 16750 kJ/m^3 (ở 0°C và $0,101 \text{ MPa}$). Hơi nước dùng tạo hạt các tro thải (với thổi than nâu cần $7 \div 9 \text{ kg}$ hơi/ $\text{m}^3 \text{ O}_2$).

Cấu tạo lò khí hoá than như hình 5.59.



Hình 5.59. Lò khí hoá than ở áp suất cao:

1- thân lò; 2- buồng than vào; 3- buồng tro thải ra; 4- phễu tách; 5- cửa quay; 6- mô-tơ; S1- cửa khí ra; S2- cửa áp lực; S3- cửa giảm áp lực; S4- cửa phương tiện khí hoá vào; S5- cửa cung cấp nước; S6- cửa hơi nước ra

Chương 6

VÍ DỤ VÀ BÀI TẬP

6.1. VÍ DỤ

6.1.1. Cho trường skala nồng độ trong không gian $C(x,y,z) = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$. Tìm giá trị của gradient, thế năng tại $P(0,5; 0,1; 0,3)$ và phần tăng của thế năng theo hướng vectơ đường $dS = 0,003\vec{i} + 0,03\vec{j} + 0,002\vec{k}$.

GIẢI:

$$\begin{aligned}\text{grad}C &= \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \vec{k} \\ &= \frac{2x}{2(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \cdot \vec{i} + \frac{2y}{2(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \cdot \vec{j} + \\ &\quad + \frac{2z}{2(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \cdot \vec{k}\end{aligned}$$

Giá trị của gradient:

$$\begin{aligned}|\text{grad}C| &= \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &= \left(\frac{x^2 + y^2 + z^2}{x^2 + y^2 + z^2} \right)^{1/2} = 1 \text{ mol/l.m}\end{aligned}$$

Thế năng tại $P(0,5; 0,1; 0,3)$ là:

$$C(0,5; 0,1; 0,3) = (0,5^2 + 0,1^2 + 0,3^2)^{1/2} = (0,30)^{1/2} = 0,591 \text{ mol/l}$$

Phần tăng của thế năng:

$$\begin{aligned}dC &= \text{grad}C \cdot d\vec{S} = \frac{x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} (0,003\vec{i} + 0,03\vec{j} + 0,002\vec{k}) \\ &= \frac{0,003x + 0,03y + 0,002z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} = 0,0086 \text{ mol/l}\end{aligned}$$

6.1.2. Tính divergenz của trường vectơ $\vec{w}(x,y,z) = w_x \vec{i} + w_y \vec{j} + w_z \vec{k}$ với vận tốc thành phần:

$$w_x = \frac{3x^2}{x+y+z} ; w_y = \frac{5y^2}{x+y+z} ; w_z = \frac{2z^2}{x+y+z}$$

tại điểm $P(2, 1, 2)$.

GIẢI:

$$\text{div} \vec{w} = \frac{3x^2 + 5y^2 + 2z^2 + 16xy + 10xz + 14yz}{(x+y+z)^2}$$

Tại $P(2, 1, 2)$ có $\text{div} \vec{w} = 5$.

6.1.3. Cho nồng độ của cấu tử j ở thời điểm t_0 theo quan hệ:

$$C_j = C_{jE}[1 - \sin(\alpha x)]$$

Cần xác định:

- mật độ dòng khuếch tán;
- mật độ dòng khuếch tán cực đại;
- thừa số khuếch tán trong phương trình cân bằng tổng quát;
- biểu diễn biến thiên mật độ dòng khuếch tán trên đồ thị.

Các giá trị cho:

$\alpha.x$	0	$\pi/2$	π	$3/2\pi$	2π
$\sin(\alpha.x)$	0	1	0	-1	0
C_j	C_{jE}	0	C_{jE}	$2C_{jE}$	C_{jE}

GIẢI:

a) Mật độ dòng khuếch tán $j_C(x)$:

Theo định luật Fick:

$$\vec{j}_C(x) = -D \text{grad} C = -D \left[\frac{\partial C}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \vec{k} \right]$$

Theo hướng x :

$$\vec{j}_C(x) = -D \frac{dC}{dx} \cdot \vec{i} = -D \frac{d\{C_{jE}[1 - \sin(\alpha x)]\}}{dx} \cdot \vec{i}$$

$$\vec{j}_C(x) = DC_{jE} \alpha \cos(\alpha x) \cdot \vec{i}, \text{ kmol/m}^2 \cdot \text{s}$$

b) Mật độ dòng khuếch tán cực đại:

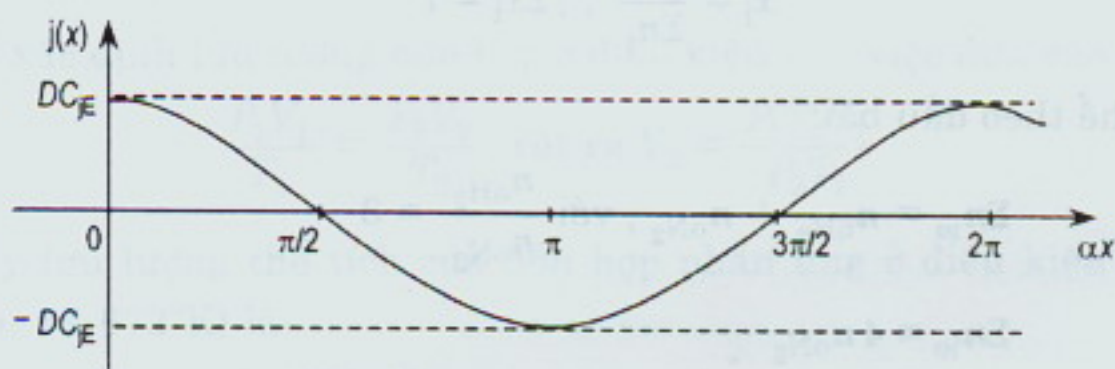
Để đơn giản tính toán lấy $\alpha = 1$. Giá trị cực đại của mật độ dòng khuếch tán tại các điểm $x = 0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots, n\pi$ là

$$|j_C(x)_{\max}| = DC_{jE} \cdot i^2 = DC_{jE}$$

c) Thừa số khuếch tán trong phương trình cân bằng tổng quát:

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(D \operatorname{grad} C_j) &= \frac{d}{dx} \left\{ D \frac{d[C_{jE}(1 - \sin \alpha x)]}{dx} \right\} \\ &= DC_{jE} \alpha^2 \sin(\alpha x), \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{s} \end{aligned}$$

d) Biểu diễn biến thiên mật độ dòng trên đồ thị $j_C = f(\alpha x)$:



6.1.4. Tổng hợp amoniac là phương pháp rất quan trọng trong công nghệ hoá chất, vì NH_3 được dùng cho nhiều ngành công nghiệp khác nhau, hàng ngày có thể sản xuất đến 1000 tấn.

Tổng hợp amoniac được thực hiện ở áp suất 300 bar và nhiệt độ 673°K . Phương trình phản ứng của amoniac: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

Lưu lượng khí vào thiết bị $83 \text{ m}^3/\text{s}$ tiêu chuẩn.

Hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị chứa 15% thể tích NH_3 . Lượng khí chưa được chuyển hoá trộn với khí lạnh để đưa vào thiết bị. Quan hệ tỷ lệ giữa hydro và nitơ trong hỗn hợp phản ứng là 3 : 1.

Để đơn giản tính toán coi hỗn hợp phản ứng vào tháp chỉ chứa hydro và nitơ.

Cần xác định:

- áp suất riêng phần của các cấu tử trong hỗn hợp đầu;
- lưu lượng mol của hỗn hợp khí vào tháp tổng hợp;
- nồng độ mol của các cấu tử trong hỗn hợp;

- d) khối lượng amoniac được tổng hợp (tính theo giờ);
- e) độ chuyển hoá của hydro;
- f) lượng khí tổng hợp trong một năm (tính theo mét khối tiêu chuẩn, coi mỗi năm làm việc 8000 h).

GIẢI:

a) Áp suất riêng phần của từng cấu tử trong hỗn hợp phản ứng vào tháp được tính dựa vào định luật Dalton:

$$P_j = x_j \cdot P$$

Trước tiên cần xác định phần mol x_j theo quan hệ:

$$x_j = \frac{n_j}{\Sigma n_i} ; \quad \Sigma x_i = 1$$

Cụ thể theo đầu bài:

$$\Sigma n_{io} = n_{oH_2} + n_{oN_2}, \text{ với } \frac{n_{oH_2}}{n_{oN_2}} = 3$$

$$\Sigma n_{io} = 4 n_{oN_2}$$

Vậy
$$x_{oH_2} = \frac{3n_{oN_2}}{4n_{oN_2}} = \frac{3}{4} = 0,75 \quad \text{và} \quad x_{oN_2} = 0,25$$

Tính được áp suất riêng phần:

$$P_{N_2} = x_{oN_2} \cdot P = 0,15 \times 300 = 75 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} = x_{oH_2} \cdot P = 0,75 \times 300 = 225 \text{ bar}$$

b) Lượng mol vào tháp:

Tổng lượng mol vào tháp được tính dựa vào phương trình khí lý tưởng:

$$\Sigma n_o = \frac{PV_o}{RT}$$

Vì V_o là năng suất tính ở điều kiện tiêu chuẩn (m^3/s) tại áp suất 1 bar và nhiệt độ $273^\circ K$, nên:

$$\Sigma n_o = \frac{1 \times 84}{273 \times 0,08315} = 3,75 \text{ kmol/s} = 1,332 \cdot 10^4 \text{ kmol/h}$$

với $R = 0,08315 \text{ bar} \cdot m^3/\text{kmol} \cdot ^\circ K$

Hoặc có thể tính theo quan hệ:

$$\Sigma n_o = \frac{84}{22,4} = 3,75 \text{ kmol/s}$$

c) Nồng độ mol của hỗn hợp vào tháp được xác định theo quan hệ:

$$C_{jo} = \frac{n_{jo}}{V} \quad \text{hoặc} \quad C_j = \frac{n_j}{V}$$

Dựa vào giá trị n_j và V ở mục a) và b) ta có:

$$n_{jo} = x_{jo} \Sigma n_o$$

$$n_{oN_2} = 0,25 \times 3,75 = 0,9375 \text{ kmol/s} = 3,375 \cdot 10^3 \text{ kmol/h}$$

$$n_{oH_2} = 0,75 \times 3,75 = 2,8125 \text{ kmol/s} = 10,125 \cdot 10^3 \text{ kmol/h}$$

Để xác định lưu lượng hỗn hợp ở điều kiện làm việc dựa vào quan hệ:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}, \text{ rút ra } V_2 = \frac{P_1 T_2 V_1}{P_2 T_1}$$

Vậy lưu lượng thể tích của hỗn hợp phản ứng ở điều kiện làm việc (300 bar và 673°K) là:

$$V_{o2} = \frac{1 \times 673 \times 84}{300 \times 273} = 0,6903 \text{ m}^3/\text{s} = 2485 \text{ m}^3/\text{h}$$

Nồng độ của hỗn hợp đầu ở điều kiện làm việc:

$$C_{oN_2} = \frac{0,9375}{0,6903} = 1,358 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{oH_2} = \frac{2,8125}{0,6903} = 4,074 \text{ kmol/m}^3$$

d) Khối lượng amoniac được tổng hợp ra khỏi tháp được tính theo quan hệ:

$$m_j = n_j M_j$$

Cần xác định lượng NH_3 được tạo thành sau phản ứng.

Từ quan hệ $\Delta \lambda = \frac{\Delta n}{v}$ ta có:

$$n_{N_2} = n_{oN_2} - \Delta \lambda$$

$$n_{H_2} = n_{oH_2} - 3\Delta \lambda$$

$$n_{NH_3} = n_{oNH_3} + 2\Delta \lambda$$

Vậy $\Sigma n = \Sigma n_o - 2\Delta\lambda$, vì $n_{o\text{NH}_3} = 0$

Do phản ứng không bền vững về thể tích (có sự thay đổi số mol trong pha khí), nên phải thiết lập quan hệ cân bằng có sự tham gia của đại lượng phụ thuộc vào thể tích (đại lượng intensiv).

Từ phương trình cân bằng vật liệu ta nhận được quan hệ bao gồm phần mol vào và ra khỏi tháp và bước phản ứng:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{x_{o\text{N}_2} - \xi'}{1 - 2\xi'}$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{x_{o\text{H}_2} - 3\xi'}{1 - 2\xi'}$$

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{x_{o\text{NH}_3} + 2\xi'}{1 - 2\xi'}$$

với $\xi' = \frac{\Delta\lambda}{\Sigma n_o}$, do $n_{o\text{NH}_3} = 0$, $x_{o\text{NH}_3} = 0$

Theo đầu bài phần mol của NH_3 vào tháp $x_{o\text{NH}_3} = 0$ và ra khỏi tháp $x_{\text{NH}_3} = 0,15$, nên ta tính được:

$$\xi' = \frac{x_{\text{NH}_3}}{2 + 2x_{\text{NH}_3}} = \frac{0,15}{2 + 0,3} = 0,0652$$

Từ phương trình cân bằng vật liệu tính được số mol amoniac:

$$n_{\text{NH}_3} = n_{o\text{NH}_3} + 2\xi'\Sigma n_o$$

$$= 2 \times 0,652 \times 3,75 = 0,489 \text{ kmol/s} = 1,76 \text{ kmol/h}$$

Khối lượng của amoniac thu được:

$$m_{\text{NH}_3} = n.M = 0,489 \times 17,025$$

$$= 8,325 \text{ kg/s} = 29,97.103 \text{ kg/h} = 29,97 \text{ t/h}$$

e) Độ chuyển hoá của hydro được tính theo công thức:

$$U_{\text{H}_2} = \frac{n_{o\text{H}_2} - n_{\text{H}_2}}{n_{o\text{H}_2}} = \frac{3\Delta\lambda}{n_{o\text{H}_2}} = \frac{3\xi'\Sigma n_o}{n_{o\text{H}_2}} \text{ với } n_{o\text{H}_2} = x_{o\text{H}_2} \Sigma n_o$$

$$\text{Vậy } U_{\text{H}_2} = \frac{3\xi'\Sigma n_o}{x_{o\text{H}_2} \cdot \Sigma n_o} = \frac{3\xi'}{x_{o\text{H}_2}} = \frac{3 \times 0,0652}{0,75} = 0,261$$

f) Lượng khí tổng hợp:

Từ sự giảm thể tích trong quá trình phản ứng của hỗn hợp khí được sử dụng theo quan hệ khí lý tưởng ta có:

$$\Delta V = \frac{RT}{P} (\Delta n_{N_2} + \Delta n_{H_2})$$

Sự giảm thể tích của amoniac:

$$\Delta V_{NH_3} = \frac{RT}{P} \Delta n_{NH_3}$$

Lập quan hệ:

$$\frac{\Delta V}{\Delta V_{NH_3}} = \frac{\Delta n_{N_2} + \Delta n_{H_2}}{\Delta n_{NH_3}} = \frac{-4\Delta\lambda}{2\Delta\lambda} = -2$$

Lượng mol amoniac được sản xuất trong một giờ được xác định ở mục d), nên lượng khí tổng hợp được đưa vào:

$$V = 2 n_{NH_3} \frac{RT}{P} = \frac{2 \times 0,489 \times 0,08315 \times 273}{1}$$

$$= 22,2 \text{ m}^3/\text{s tiêu chuẩn}$$

$$= 79,92.10^3 \text{ m}^3/\text{h tiêu chuẩn}$$

$$= 6,39.10^8 \text{ m}^3/\text{năm}$$

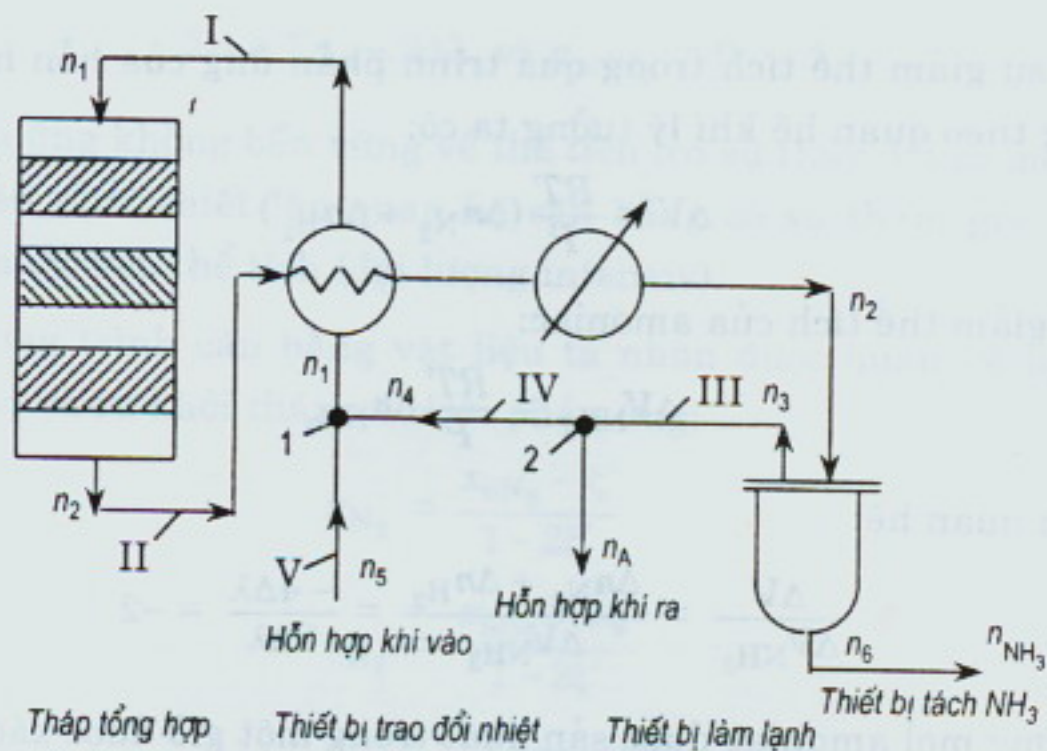
Như vậy, để sản xuất được 29,97 t/h amoniac thì cần lượng khí tổng hợp $79,92.10^3 \text{ m}^3/\text{h}$ tiêu chuẩn hoặc cho một năm sản xuất cần lượng khí tổng hợp là $6,39.10^8 \text{ m}^3/\text{năm}$.

6.1.5. Trong kỹ thuật quá trình tổng hợp amoniac được phân biệt bởi thành phần của hỗn hợp khí đi vào và ra khỏi thiết bị.

Hệ thống thiết bị được mắc theo sơ đồ hình 6.1. Trên đó được đặt các điểm đo nồng độ như ở bảng 6.1.

Bảng 6.1. Số liệu đo thành phần của hỗn hợp ở các vị trí khác nhau

Thành phần hỗn hợp khí	Vị trí I	Vị trí II	Vị trí V
H ₂	0,622	0,5204	0,740
N ₂	0,207	0,1731	0,2467
CH ₄	0,113	0,1261	0,010
Argon (EG)	0,038	0,0424	0,0033
NH ₃	0,020	0,1380	—



Hình 6.1. Hệ thống tổng hợp amoniac có tuần hoàn

Vì nitơ lấy từ không khí, nên hỗn hợp khí trong hệ thống chứa đủ nitơ tương ứng lượng metan lấy từ quá trình metan hoá cacbon monoxit.

a) Tính quan hệ giữa lượng khí tuần hoàn và khí ban đầu, để lượng khí trở vào thiết bị tổng hợp không quá 15,1 phần trăm thể tích.

b) Tính thành phần của hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị tách NH_3 tuần hoàn trở lại (vị trí IV).

c) Tính lưu lượng thể tích (m^3/h tiêu chuẩn) qua vị trí II và III, khi lượng khí vào thiết bị $3 \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$ (tiêu chuẩn) (vị trí I).

d) Tính lượng khí (m^3/h tiêu chuẩn) tách khỏi dòng tuần hoàn tại vị trí 2 để đạt lượng khí trở tuần hoàn.

GIẢI:

a) Quan hệ giữa khí tuần hoàn và khí vào:

Vì thành phần của hỗn hợp khí tại vị trí IV chưa biết, nên lập cân bằng của từng cấu tử tại vị trí I. Theo quan hệ của cân bằng vật liệu:

$$n_1 = n_4 + n_5 \quad \text{hoặc} \quad n_4 = n_1 - n_5$$

Cụ thể cho từng cấu tử:

$$n_{1\text{NH}_3} = n_{4\text{NH}_3} + n_{5\text{NH}_3} \quad \text{hoặc} \quad n_{4\text{NH}_3} = n_{1\text{NH}_3} - n_{5\text{NH}_3},$$

với $n_{5\text{NH}_3} = 0$

$$n_{1\text{H}_2} = n_{4\text{H}_2} + n_{5\text{H}_2} \quad \text{hoặc} \quad n_{4\text{H}_2} = n_{1\text{H}_2} - n_{5\text{H}_2}$$

$$n_{1N_2} = n_{4N_2} + n_{5N_2} \quad \text{hoặc} \quad n_{4N_2} = n_{1N_2} - n_{5N_2}$$

$$n_{1CH_4} = n_{4CH_4} + n_{5CH_4} \quad \text{hoặc} \quad n_{4CH_4} = n_{1CH_4} - n_{5CH_4}$$

$$n_{1EG} = n_{4EG} + n_{5EG} \quad \text{hoặc} \quad n_{4EG} = n_{1EG} - n_{5EG}$$

Amoniac được tách ra khỏi dòng n_2 trong thiết bị tách (phân ly). Do đó tất cả phần mol ở vị trí II thay đổi so với vị trí IV và có quan hệ:

$$\frac{x_{2H_2}}{x_{2CH_4}} = \frac{x_{4H_2}}{x_{4CH_4}} \quad \text{và} \quad \frac{x_{2N_2}}{x_{2EG}} = \frac{x_{4N_2}}{x_{4EG}}$$

Tính được thành phần pha trộn ở vị trí 1:

$$\frac{n_4}{n_5} = a, \quad n_4 = n_5 \cdot a, \quad n_1 = n_4 + n_5, \quad n_1 = (1 + a)n_5$$

Từ $n_{4N_2} = n_{1N_2} - n_{5N_2}$ rút ra $\frac{n_{4N_2}}{n_{4CH_4}} = \frac{n_{1N_2} - n_{5N_2}}{n_{1CH_4} - n_{5CH_4}}$

và $n_{4CH_4} = n_{1CH_4} - n_{5CH_4}$.

Phần mol được tính:

$$\begin{aligned} \frac{x_{4N_2}}{x_{4CH_4}} &= \frac{x_{2N_2}}{x_{2CH_4}} = \frac{x_{1N_2} \cdot n_1 - x_{5N_2} \cdot n_5}{x_{1CH_4} \cdot n_1 - x_{5CH_4} \cdot n_5} = \frac{x_{1N_2} \cdot (1 + a) - x_{5N_2}}{x_{1CH_4} \cdot (1 + a) - x_{5CH_4}} \\ &= \frac{0,1731}{0,1261} = \frac{0,207 \cdot (1 + a) - 0,2467}{0,113 \cdot (1 + a) - 0,010} \end{aligned}$$

Rút ra: $a = 3,4904 \approx 3,49$

Như vậy để đạt được thành phần của hỗn hợp vào tháp quan hệ giữa khí tuần hoàn và khí vào là 3,49 / 1.

b) Thành phần của hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị phân ly:

Tại điểm trộn giữa hai khí 1 ta có:

$$n_{4H_2} = n_{1H_2} - n_{5H_2}, \quad x_{4H_2} \cdot n_4 = x_{1H_2} \cdot n_1 - x_{5H_2} \cdot n_5$$

$$x_{4H_2} \cdot a n_5 = x_{1H_2} (1 + a) n_5 - x_{5H_2} \cdot n_5$$

$$x_{4H_2} = \frac{x_{1H_2} \cdot (1 + a) - x_{5H_2}}{a} = 0,5882$$

Tương tự:

$$x_{4N_2} = \frac{x_{1N_2} \cdot (1 + a) - x_{5N_2}}{a} = 0,1956$$

$$x_{4\text{NH}_3} = \frac{x_{1\text{NH}_3} \cdot (1 + a)}{a} = 0,0257$$

$$x_{4\text{CH}_4} = \frac{x_{1\text{CH}_4} \cdot (1 + a) - x_{5\text{CH}_4}}{a} = 0,1425$$

$$x_{4\text{EG}} = \frac{x_{1\text{EG}} \cdot (1 + a) - x_{5\text{EG}}}{a} = 0,0479$$

c) Lưu lượng thể tích ở vị trí II và III:

Cân bằng vật liệu ở vị trí II sau khi ra tháp tổng hợp:

$$n_{2\text{NH}_3} = n_{1\text{NH}_3} + 2\Delta\lambda$$

$$n_{2\text{H}_2} = n_{1\text{H}_2} - 3\Delta\lambda$$

$$n_{2\text{N}_2} = n_{1\text{N}_2} - \Delta\lambda$$

$$n_{2\text{CH}_4} = n_{1\text{CH}_4}$$

$$n_{2\text{EG}} = n_{1\text{EG}}$$

Tổng hợp: $n_2 = n_1 - 2\Delta\lambda$

Từ phương trình:

$$x_{2\text{NH}_3} = \frac{x_{1\text{NH}_3} + 2\xi}{1 - 2\xi}$$

rút ra: $\xi = \frac{x_{2\text{NH}_3} - x_{1\text{NH}_3}}{2 + 2x_{2\text{NH}_3}} = 0,051845$

với $\xi n_1 = \Delta\lambda$ có $n_2 = n_1 \cdot (1 - 2\xi)$, mặt khác $n \sim V$, nên $V_2 = V_1(1 - 2\xi) = 84 \text{ m}^3/\text{s} \times 0,8963 = 75,29 \text{ m}^3/\text{s} = 2,71 \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$ tiêu chuẩn.

Tại vị trí III:

$$n_{3\text{NH}_3} = n_{2\text{NH}_3} - n_{6\text{NH}_3}$$

$$n_{3\text{H}_2} = n_{2\text{H}_2}$$

$$n_{3\text{N}_2} = n_{2\text{N}_2}$$

$$n_{3\text{CH}_4} = n_{2\text{CH}_4}$$

$$n_{3\text{EG}} = n_{2\text{EG}}$$

Tổng hợp: $n_3 = n_2 - n_{6\text{NH}_3}$, với $\frac{n_{6\text{NH}_3}}{n_2} = y$

Dựa vào phương trình:

$$x_{3\text{NH}_3} = \frac{x_{2\text{NH}_3} - y}{1 - y} \quad \text{rút ra} \quad y = \frac{x_{2\text{NH}_3} - x_{3\text{NH}_3}}{1 - x_{3\text{NH}_3}} = 0,11526$$

$$\text{vì } x_{3\text{NH}_3} = x_{4\text{NH}_3}$$

và $n_3 = n_2 \cdot (1 - y)$ với $n \sim V$, nên:

$$V_3 = V_2 \cdot (1 - y)$$

$$= 0,8963 \times 0,8847 = 0,793 \text{ m}^3/\text{s} = 2,855 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{h tiêu chuẩn}$$

d) Lượng khí được tách ra khỏi dòng tuần hoàn:

Quan hệ trộn giữa khí tuần hoàn và khí vào a được tính để bảo đảm lượng khí trơ không quá 15,1%. Tuy nhiên với quan hệ a dòng mol n_1 là hằng nếu toàn bộ lượng khí tuần hoàn n_3 không được trộn với khí vào, tức là phải tách một phần lượng n_3 ra để cân bằng dòng thể tích. Lượng thể tích V_A được tách ra khỏi dòng tuần hoàn tại vị trí 2 được tính:

$$V_3 = V_4 + V_A, \quad V_A = V_3 - V_4$$

$$\text{Từ mục c/ ta có: } V_3 = V_1 \cdot (1 - 2\xi)(1 - y)$$

$$\text{và mục a/} \quad V_4 = V_1 \cdot \frac{a}{1 + a}$$

$$\text{Vậy: } V_A = V_1 \cdot \left[(1 - 2\xi)(1 - y) - \left(\frac{a}{1 + a} \right) \right]$$

$$V_A = 0,0156 V_1 = 1,31 \text{ m}^3/\text{s} = 4,72 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{h tiêu chuẩn}$$

Từ kết quả tính toán ta nhận thấy, dòng mol của khí trơ không thay đổi trong dòng tuần hoàn. Để nồng độ của khí trơ (CH_4 và EG) trong tháp tổng hợp sẽ không đổi tại các điểm đo cần: $n_{\text{IV}} = n_{\text{IA}}$ (lượng mol trơ vào = lượng mol trơ ra), tức là:

$$n_5 n_{\text{I5}} = n_A x_{\text{IA}}, \quad x_{\text{IA}} = x_{\text{I4}} \text{ (I có nghĩa là chất trơ)}$$

$$n_A = \frac{x_{\text{I5}}}{x_{\text{I4}}} \cdot n_5 = \frac{x_{\text{I5}}}{x_{\text{I4}}} \cdot \frac{1}{(1 + a)} \cdot n_1$$

$$V_A = \frac{x_{\text{I5}}}{x_{\text{I4}}} \cdot \frac{1}{(1 + a)} \cdot V_1$$

$$V_A = 0,0156 \cdot V_1$$

Vậy để có lượng trơ vào tháp tổng hợp tối đa 15,1% thì lượng khí cần phải tách khỏi dòng tuần hoàn $V_A = 1,31 \text{ m}^3/\text{s}$.

6.1.6. Quan hệ cân bằng có vai trò quan trọng trong tổng hợp amoniac. Dùng xúc tác làm tăng quá trình, tuy nhiên vị trí cân bằng không thay đổi. Phương trình phản ứng: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

a) Năng suất tính theo amoniac 1000 t/ngày. Tính nhiệt phản ứng và lượng hơi nước tương ứng.

b) Tính độ chuyển hoá cực đại tại 373°K và 200 bar, nếu $\sum v_i C_{P_i} = \text{const}$.

c) Độ chuyển hoá ở vị trí cân bằng thay đổi như thế nào khi nhiệt độ giảm từ 373°K ($P = 200$ bar, $\sum v_i C_{P_i} = \text{const}$).

d) Với phản ứng $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$, cần xác định vị trí cân bằng theo nhiệt độ ($T = 673^\circ\text{K}$, $P = 200$ bar).

Các thông số vật lý cho ở 298°K theo bảng 6.2

Bảng 6.2

Chất	Hàm nhiệt liên kết (kJ/mol)	Entropi tiêu chuẩn (J/mol.độ)	C_p (J/mol.độ)
H_2	0	130,68	28,85
H_2O (khí)	-241,96	188,86	33,59
N_2	0	191,63	29,14
NH_3	-46,22	192,64	35,67
O_2	0	205,18	29,39

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của nhiệt dung riêng ở $300 \div 1500^\circ\text{K}$:

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ (J/mol.độ)}$$

a, b, c cho theo bảng 6.3.

Bảng 6.3

Chất	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
H_2	29,087	0,837	2,013
H_2O	30,381	9,622	1,185
NH_3	25,913	32,605	3,048
N_2	27,316	5,234	0,004
O_2	25,742	12,988	3,865

Nhiệt hoá hơi (hàm nhiệt) của nước ở 273°K là 2256,8 kJ/kg, $M_{\text{NH}_3} = 17,024 \text{ g/mol}$.

GIẢI:

a) Tính nhiệt phản ứng:

Nhiệt phản ứng được xác định theo công thức:

$$Q_R = -\Delta\lambda \cdot \Delta H_T, \text{ với } \Delta H_T = \sum v_i \Delta H_{T,i} = \sum v_i \Delta H_{oi} \text{ vì } \sum v_i C_{Pi} = 0$$

$$\text{Cụ thể: } \Delta H_T = -3 \Delta H_{oH_2} + 2 \Delta H_{oNH_3} - \Delta H_{oN_2} = -92,45 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_R = -\frac{\Delta n_{\text{NH}_3}}{v_{\text{NH}_3}} \Delta H_T = \frac{10^9 \times 92,45}{2 \times 17,024} = 2,714 \cdot 10^9 \text{ kJ/ngày}$$

Lượng hơi đốt có năng lượng tương ứng Q_R được tính:

$$m_D = \frac{2,714 \cdot 10^9}{2256,8} = 1,203 \cdot 10^6 \text{ kg/ngày}$$

b) Độ chuyển hoá cực đại (ở trạng thái cân bằng của phản ứng) được xác định theo các bước:

- Hằng số cân bằng K_P ;
- Độ phát triển của phản ứng đến trạng thái cân bằng;
- Thành phần cân bằng của hỗn hợp phản ứng;
- Độ chuyển hoá khi phản ứng đạt cân bằng $U_{\max}$.
- Xác định hằng số cân bằng theo công thức:

$$K_P(T) = \frac{(x_{o\text{NH}_3} + 2\xi)^2 (1 - 2\xi)(1 - 2\xi)^3}{(1 - 2\xi)^2 (x_{o\text{N}_2} - \xi)(x_{o\text{H}_2} - 3\xi)^3 P^2} = \frac{(x_{o\text{NH}_3} + 2\xi)(1 - 2\xi)^2}{(x_{o\text{N}_2} - \xi)(x_{o\text{H}_2} - 3\xi)^3 P^2}$$

K_P cũng có thể tính theo phương trình của Gib-Helmholtz, $\sum v_i C_{Pi} = \text{const}$:

$$\Delta G = \Delta G_T + RT \ln K_P(T) = 0, \text{ tức } \ln K_P(T) = -\frac{\Delta G_T}{RT}$$

$$\text{hoặc } \ln K_P(T) = -\frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R} + \frac{\sum v_i C_{Pi}}{R} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$$

Cụ thể:

$$-\frac{\Delta H_o}{RT} = -\frac{-92,45}{0,00832 \times 773} = 14,37$$

$$\frac{\Delta S_0}{R} = \frac{(-3 \times 130,68 - 191,63 + 2 \times 192,64)}{8,32} = -23,84$$

$$\begin{aligned} \frac{\sum \nu_i C_{p_i}}{R} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) &= \\ &= \frac{(-3 \times 28,85 - 29,14 + 2 \times 35,67)}{8,32} (\ln 2,59 + 0,386 - 1) = -1,80 \end{aligned}$$

Vậy: $\ln K_P(T) = 14,37 - 23,84 - 1,80 = -11,27$

$$K_P(T) = 1,275 \cdot 10^{-5} \text{ 1/atm}^2$$

Chuyển đơn vị $1 \text{ atm} = 1,0133 \text{ bar}$, nên:

$$K_P(T) = \frac{1,275 \cdot 10^{-5}}{1,0133^2} = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$$

- Độ phát triển của cân bằng phản ứng (bước phản ứng $\Delta\lambda$):

Hỗn hợp khí vào tháp chứa 15% thể tích N_2 và 75% thể tích H_2 (bỏ qua lượng trơ và phần thừa của amoniac), tức là:

$$x_{O_{N_2}} = 0,25, \quad x_{O_{H_2}} = 0,75 \quad \text{và} \quad x_{O_{NH_3}} = 0$$

Từ phương trình tính K_P ta có:

$$K_P(T)^{0,5} = \frac{(2\xi)^2(1-2\xi)^2}{(0,25-\xi)(0,75-3\xi)^3 P^2} = \frac{(2\xi-4\xi^2)^2}{3^3(0,25-\xi)^4 P^2}$$

$$K_P(T)^{0,5} = \frac{2\xi-4\xi^2}{3^{1,5} \cdot 0,25^2 (1-4\xi)^2 P}$$

$$0,00353 \times 200 = \frac{2\xi-4\xi^2}{0,0625 \cdot 5,196 \cdot (1-4\xi)^2}$$

$$\xi_{1,2} = 0,25 \pm 0,1806$$

Theo kết quả tính được ξ có giá trị giới hạn $0 \leq \xi^* \leq 0,25$.

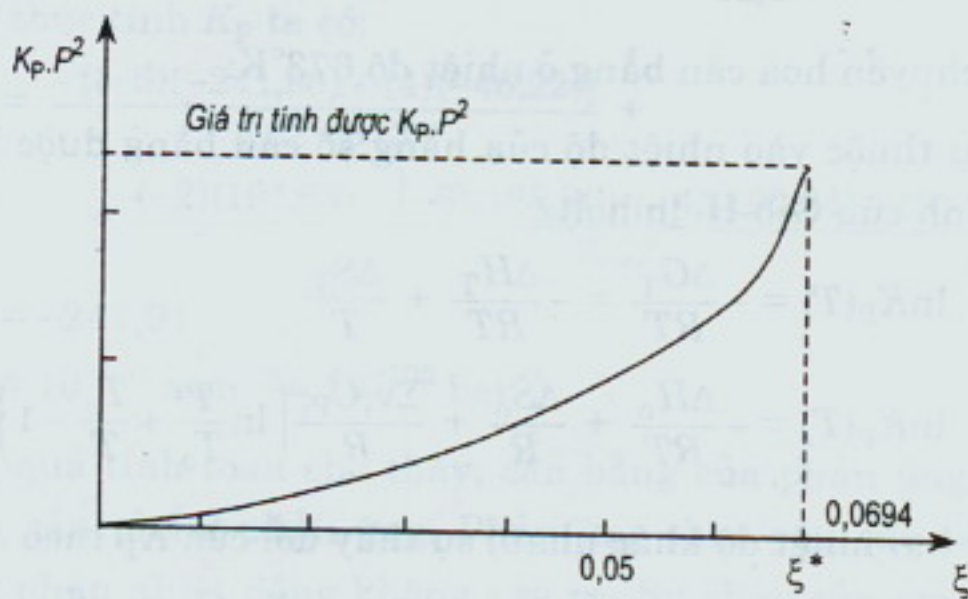
Vậy $\xi^* = 0,0694$.

Kết quả này chỉ đúng, nếu các cấu tử tham gia phản ứng có quan hệ mol theo phương trình tỷ lệ lượng. Quan hệ $K_P(T) = f(\xi)$ cũng có thể giải theo phương pháp đồ thị.

Từ phương trình tính $K_P(T)$:

$$K_P(T)P^2 = \frac{(2\xi)^2(1-2\xi)^2}{(0,25-\xi)(0,75-3\xi)^3}$$

Vẽ đồ thị có trục tung là $K_p(T)P^2$ và trục hoành ξ ta được:



Hình 6.2. Đồ thị xác định ξ

- Tính thành phần cân bằng:

Thành phần của các cấu tử khi phản ứng đạt cân bằng được tính:

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{x_{\text{O NH}_3} + 2\xi^*}{1 - 2\xi^*} = 0,1612$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{x_{\text{O N}_2} - \xi^*}{1 - 2\xi^*} = 0,2097$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{x_{\text{O H}_2} - 3\xi^*}{1 - 2\xi^*} = 0,6291$$

- Độ chuyển hoá khi phản ứng đạt cân bằng được tính theo công thức:

$$U_j = \frac{n_{j0} - n_j}{n_{j0}} = \frac{x_{j0} \cdot n_0 - x_j n}{x_{j0} n_0} = \frac{x_{j0} - x_{j0} \frac{n}{n_0}}{x_{j0}}$$

Vì phản ứng xảy ra với sự thay đổi số mol, tức thể tích thay đổi, nên:

$$n = n_0 + \Delta \lambda \sum v_i \quad \text{hoặc} \quad \frac{n}{n_0} = 1 + \xi \sum v_i$$

Vậy độ chuyển hoá được tính ở phản ứng đạt cân bằng:

$$U_{\text{H}_2}^* = U_{\text{N}_2}^* = \frac{x_{\text{O N}_2} - \left(\frac{x_{\text{O N}_2} - \xi^*}{1 - 2\xi^*} \right) (1 - 2\xi^*)}{x_{\text{O N}_2}} = \frac{\xi^*}{x_{\text{O N}_2}}$$

$$U_{N_2}^* = \frac{0,0694}{0,25} = 0,2776$$

c) Độ chuyển hoá cân bằng ở nhiệt độ 673°K:

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hằng số cân bằng được biểu thị theo phương trình của Gib-Helmholtz:

$$\ln K_P(T) = -\frac{\Delta G_T}{RT} = -\frac{\Delta H_T}{RT} + \frac{\Delta S_T}{T}$$

hoặc
$$\ln K_P(T) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R} + \frac{\sum v_i C_{Pi}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_0} + \frac{T_0}{T} - 1 \right)$$

Tính ở hai nhiệt độ khác nhau, sự thay đổi của K_P theo quan hệ:

$$\ln K_P(T_1) - \ln K_P(T_2) = -\frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{\sum v_i C_{Pi}}{R} \left(\ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0}{T_2} \right)$$

Vậy:

$$\ln K_P(T_2) = \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \frac{\sum v_i C_{Pi}}{R} \left(\ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0}{T_2} \right) + \ln K_P(T_1)$$

Dựa vào kết quả tính toán ở mục b) ta có:

$$T_1 = 773^\circ\text{K}, T_2 = 673^\circ\text{K}, \frac{\Delta H_0}{R} = -1,1108 \cdot 10^4 \text{ và } \frac{\sum v_i C_{Pi}}{R} = -5,33$$

Tính được $K_P(T_2)$:

$$\begin{aligned} \ln K_P(T_2) &= -1,1108 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{673} \right) + \\ &+ 5,33 \cdot \left(\ln \frac{773}{673} + \frac{298}{773} - \frac{298}{673} \right) - 11,27 = -8,780 \end{aligned}$$

Vậy ở 673°K giá trị K_P tính được:

$$K_P = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2} = 1,613 \cdot 10^4 \text{ bar}^{-2}$$

Tương tự như mục b) tính được $\xi^* = 0,1295$ và:

$$x_{NH_3}^* = 0,35$$

$$x_{N_2}^* = 0,1625$$

$$x_{H_2}^* = 0,4875$$

và
$$U_{H_2}^* = U_{N_2}^* = 0,518$$

d) Xác định vị trí cân bằng của phản ứng $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$:

Từ công thức tính K_P ta có:

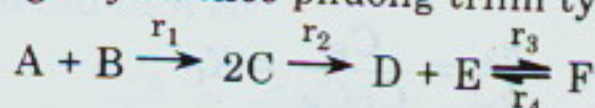
$$\ln K_P(T) = \frac{-[(-6)(-241,96) + (4)(-46,22)]}{8,32 \times 673} + \frac{(-2)(191,63) + (-6)(188,86) + (4)(192,64) + (3)(295,18)}{8,32}$$

$$\ln K_P(T) = -241,91$$

$$K_P(T) = 10^{-105} \text{ atm}^{-1} \approx 10^{-105} \text{ bar}^{-1}$$

Qua kết quả tính toán cho thấy, cân bằng của phản ứng hoàn toàn nằm về phía sản phẩm phản ứng. Phản ứng theo yêu cầu như đã tính theo phương pháp nhiệt động không xảy ra. Sự cháy của amoniac (phản ứng nghịch) để tạo thành NO sẽ xảy ra với thời gian rất ngắn, nhỏ hơn 10^{-3} s, để tạo thành sản phẩm trung gian là nitơ oxyt khi bắt đầu phản ứng.

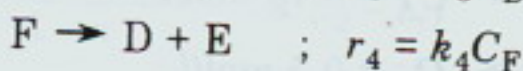
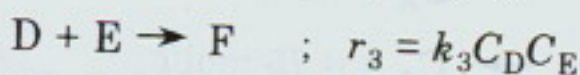
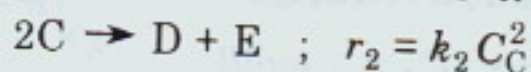
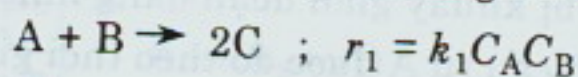
6.1.7. Phản ứng xảy ra theo phương trình tỷ lượng:



Phương trình vận tốc phản ứng với bậc phản ứng được tính theo hệ số tỷ lượng. Cấu tử C được coi là sản phẩm trung gian kém bền vững. Bước quyết định phản ứng là $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C}$. Ngoài ra coi $r_3 \approx r_4$. Biểu diễn vận tốc phản ứng của các cấu tử theo nồng độ C_A , C_B , C_D và C_F .

GIẢI:

Phản ứng trên được phân ra các phản ứng thành phần:



Dựa vào vận tốc phản ứng tính được sự biến đổi của các cấu tử:

$$R_j = \sum v_{ji} r_i$$

Vậy:

$$R_A = -r_1$$

$$R_B = -r_1$$

$$R_C = 2r_1 - 2r_2$$

$$R_D = R_E = r_2 - r_3 + r_4$$

$$R_F = r_3 - r_4$$

Theo nguyên lý Bodenstein thì $R_C = 0$ là chất trung gian.

Do đó $2r_1 - 2r_2 = 0$, tức là $r_1 = r_2$

Vậy C_C được tính theo quan hệ:

$$k_1 C_A C_B = k_2 C_C^2$$

Rút ra:
$$C_C = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} C_A C_B}$$

và

$$r_2 = k_2 C_C^2 = k_1 C_A C_B$$

$$R_A = -k_1 C_A C_B$$

$$R_B = -k_1 C_A C_B$$

$$R_C = 0$$

$$R_D = R_E = k_1 C_A C_B - k_3 C_D C_E + k_4 C_F$$

vì $r_3 \approx r_4 \gg r_2$, nên cân bằng nhiệt động có thể điều chỉnh giữa D, E và F, có nghĩa:

$$k_3 C_D C_E = k_4 C_F, \text{ rút ra } \frac{k_3}{k_4} = \frac{C_F}{C_D C_E} = K_C$$

$$R_F = k_3 C_D C_E - k_4 C_F = \frac{k_3}{K_C} C_F - k_4 C_F = \left(\frac{k_3}{K_C} - k_4 \right) C_F$$

$$R_F = k'_4 C_F \text{ với } k'_4 = \frac{k_3}{K_C} - k_4$$

6.1.8. Phản ứng $3A + B \rightarrow C + D$

Xảy ra trong thiết bị khuấy gián đoạn đẳng nhiệt. Cấu tử B được cho vào quá lượng. Nồng độ cấu tử A được đo theo thời gian:

$$t = 0 \rightarrow C_A = 1 \text{ mol/l}$$

$$t = 3 \text{ s} \rightarrow C_A = 0,75 \text{ mol/l}$$

$$t = 150 \text{ s} \rightarrow C_A = 0,5 \text{ mol/l}$$

$$t = 750 \text{ s} \rightarrow C_A = 0,25 \text{ mol/l}$$

Cần xác định bậc phản ứng và hằng số vận tốc phản ứng.

GIẢI:

Để xác định bậc và hằng số vận tốc phản ứng người ta tiến hành thực nghiệm trong thiết bị khuấy gián đoạn hoặc liên tục. Dựa vào phương trình cân bằng vật liệu để tính.

Trong bình khuấy gián đoạn, đẳng nhiệt thì $w = 0$ và $T = \text{const}$, nên không tồn tại phương trình cân bằng nhiệt và cân bằng động lượng.

Phương trình cân bằng vật liệu:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\text{div}(w.C_j) + \text{div}(D_j \text{grad} C_j) - \beta_j f \Delta C_j + \sum v_{ji} r_i$$

Đối với bình khuấy gián đoạn thì:

$$w = 0, \text{ nên } \text{div}(w.C) = 0.$$

$$\text{div}(D \text{grad} C) = 0, \text{ do tác dụng cánh khuấy.}$$

$$\beta_j f \Delta C_j = 0, \text{ chỉ tồn tại một pha.}$$

Vậy phương trình cân bằng vật liệu:

$$\frac{dC_j}{dt} = \sum v_{ji} r_i$$

Cụ thể cho cấu tử A có:

$$\frac{dC_A}{dt} = -3k^* C_A^n = -k C_A^n, \text{ với } k = 3k^*$$

Tích phân ở giới hạn $t_1 \div t_2$ ta có:

$$\int_{C_{A2}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{C_A^n} = -k \int_{t_2}^{t_1} dt$$

Với $n \neq 1$ kết quả tích phân:

$$\left. \frac{C_A^{1-n}}{1-n} \right|_{C_{A1}}^{C_{A2}} = -k.(t_2 - t_1)$$

$$\frac{C_{A2}^{1-n} - C_{A1}^{1-n}}{1-n} = -k.(t_2 - t_1)$$

$$\frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{1}{C_{A1}^{n-1}} \cdot \left(\frac{C_{A1}^{n-1}}{C_{A2}^{n-1}} - 1 \right) = t_2 - t_1$$

Tích phân ở giới hạn $t_3 \div t_4$ tương tự ta có:

$$\frac{1}{k(n-1)} \cdot \frac{1}{C_{A3}^{n-1}} \cdot \left(\frac{C_{A3}^{n-1}}{C_{A4}^{n-1}} - 1 \right) = t_4 - t_3$$

Lập tỷ số giữa hai khoảng thời gian $t_1 \div t_2$ và $t_3 \div t_4$ được:

$$\frac{t_2 - t_1}{t_4 - t_3} = \left(\frac{C_{A3}}{C_{A1}} \right)^{n-1} \cdot \frac{(C_{A1}/C_{A2})^{n-1} - 1}{(C_{A3}/C_{A4})^{n-1} - 1}$$

n chỉ tính được từ quan hệ trên khi: $\frac{(C_{A1}/C_{A2})^{n-1} - 1}{(C_{A3}/C_{A4})^{n-1} - 1} = 1$, có nghĩa

là: $\frac{C_{A1}}{C_{A2}} = \frac{C_{A3}}{C_{A4}}$.

Vậy: $\frac{t_2 - t_1}{t_4 - t_3} = \left(\frac{C_{A3}}{C_{A1}} \right)^{n-1}$

$$(n - 1) \lg \frac{C_{A3}}{C_{A1}} = \lg \frac{t_2 - t_1}{t_4 - t_3}$$

$$n = \frac{\lg \frac{t_2 - t_1}{t_4 - t_3}}{\lg \frac{C_{A3}}{C_{A1}}} + 1$$

Thay số ta có:

$$\frac{C_{A1}}{C_{A2}} = \frac{1}{1/2} = 2 \quad \text{và} \quad \frac{C_{A3}}{C_{A4}} = \frac{1/2}{1/4} = 2$$

Như vậy điều kiện thoả mãn. n được xác định:

$$n = \frac{\lg \frac{150 - 0}{750 - 150}}{\lg \frac{1/2}{1}} + 1 = \frac{\lg 4}{\lg 2} + 2 = 3$$

Phản ứng có bậc 3.

Để xác định k ta dựa vào công thức:

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{(t_2 - t_1)(n - 1) C_{A1}^{n-1}} \left[\left(\frac{C_{A1}}{C_{A2}} \right)^{n-1} - 1 \right] \\ &= \frac{1}{(150 - 0)(3 - 1) \cdot 1^{3-1}} \left[\left(\frac{1}{1/2} \right)^{3-1} - 1 \right] \\ &= 0,01 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}. \text{ Hằng số vận tốc phản ứng } k^* = k/3. \end{aligned}$$

Vậy vận tốc phản ứng: $r = k C_A^3$.

Thứ nguyên của k phụ thuộc vào bậc phản ứng $\left(\frac{l^{n-1}}{\text{mol}^{n-1} \cdot s} \right)$.

Vì $n = 3$ nên k có thứ nguyên $(l^2/\text{mol}^2 \cdot s)$.

6.1.9. Sản xuất chất polyme từ nguyên liệu styren theo nhiều phương án khác nhau. Theo phương pháp tổng hợp từ styren và polybutan để tạo thành polystyren sz trong bình khuấy đẳng nhiệt, gián đoạn. Cho sự thay đổi nồng độ $R_{st} = -k \cdot C_{st}^{3/2}$ với $k_{\infty} = 3,33 \cdot 10^{11} l^{0,5}/\text{mol}^{0,5} \cdot h$ và năng lượng hoạt hoá $E_A = 97,21 \text{ kJ/mol}$.

Cần xác định:

a) Quan hệ giữa độ chuyển hoá và thời gian $U = f(t)$ trong bình khuấy gián đoạn tại $T = 368^\circ\text{K}$ và nồng độ đầu $C_{sto} = 7,88 \text{ mol/l}$;

b) Sự sai lệch theo thời gian phản ứng, nếu trong phạm vi của độ chuyển hoá 30% có nhiệt độ $(368 \pm 3)^\circ\text{K}$;

c) Khối lượng của polystyren sz được tạo thành trong thiết bị có thể tích 10 m^3 , độ chuyển hoá 30% tính theo thể tích hỗn hợp đầu, nếu hỗn hợp đầu chứa 96% styren và 4% polybutan phần khối lượng. Lượng polybutan chuyển hoá hoàn toàn.

GIẢI:

a) Quan hệ $U = f(t)$:

Để xác định quan hệ giữa độ chuyển hoá và thời gian phản ứng t_R người ta dựa vào phương trình cân bằng vật liệu trong thiết bị khuấy gián đoạn:

$$\frac{dn}{dt} = R \cdot V$$

với $R = -kC^{3/2}$ và theo giả thiết thể tích không đổi, nên:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^{3/2}$$

Độ chuyển hoá được tính:

$$U = \frac{C_0 - C}{C_0}, \quad C = C_0(1 - U) \text{ và } dC = -C_0 dU$$

Thay vào phương trình trên có:

$$-C_0 \frac{dU}{dt} = -kC_0^{3/2}(1-U)^{3/2}$$

hoặc

$$\frac{dU}{dt} = kC_0^{1/2}(1-U)^{1/2}$$

Lấy tích phân:

$$\int_0^U \frac{dU}{(1-U)^{3/2}} = kC_0^{1/2} \int_0^t dt$$

Rút ra:

$$t = \frac{2}{kC_0^{1/2}} \left(\frac{1}{(1-U)^{1/2}} - 1 \right)$$

Phương trình hằng số vận tốc:

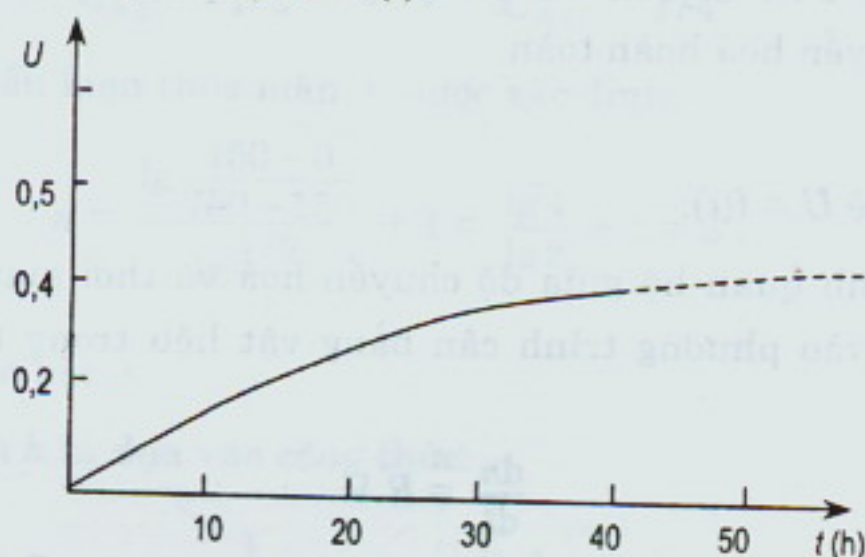
$$k = k_\infty \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = 3,33 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{97100}{8,316 \cdot 368}}$$

$$k = 5,35 \cdot 10^{-3} \text{ (l}^{0,5}\text{/mol}^{0,5}\text{.h)}$$

Vậy:

$$t = 1,33 \cdot 10^2 \left(\frac{1}{(1-U)^{1/2}} - 1 \right)$$

Đồ thị biểu diễn quan hệ $U = f(t)$:



Hình 6.3. Quan hệ $U = f(t)$

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Từ đồ thị cho thấy, độ chuyển hoá đạt 30% ở thời gian 26,1 h tại 368°K. Nếu nhiệt độ thay đổi, hằng số vận tốc phản ứng thay đổi theo, nên thời gian phản ứng cũng thay đổi. Khi nhiệt độ thay đổi 3°K thì hằng số vận tốc phản ứng và thời gian phản ứng thay đổi nếu $U = 30\%$ vẫn giữ nguyên.

$$T = 371^\circ\text{K} \text{ thì } k = 6,90 \cdot 10^{-3} \text{ (l}^{0,5}\text{/mol}^{0,5}\cdot\text{h)}$$

$$T = 365^\circ\text{K} \text{ thì } k = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ (l}^{0,5}\text{/mol}^{0,5}\cdot\text{h)}.$$

Tương ứng với hằng số vận tốc tại các nhiệt độ khác nhau có thời gian phản ứng:

$$t_{371} = 20,08 \text{ h} ; t_{365} = 33,72 \text{ h (giá trị tính toán } t_{368} = 26,1 \text{ h)}$$

Kết quả tính toán cho thấy, nhiệt độ thay đổi 3 độ, thời gian phản ứng thay đổi 25%. Qua đó có thể kết luận, một mặt phải giữ nhiệt độ không đổi (chính xác), mặt khác kích thước thiết bị cố định mới bảo đảm an toàn cho phản ứng.

c) Năng suất thiết bị:

Hỗn hợp phản ứng thường chiếm 75%, tức $V = 3/4 V_R = 7,5 \text{ m}^3$. Hỗn hợp phản ứng có thể tích $7,5 \text{ m}^3$ lúc đầu chứa 96% khối lượng styren và 4% khối lượng polybutan. Phần khối lượng các cấu tử được tính:

$$y_{\text{st},0} = \frac{m_{\text{st},0}}{m_o} = 0,96$$

$$y_{\text{bu},0} = \frac{m_{\text{bu},0}}{m_o} = 0,04$$

$$\frac{y_{\text{st},0}}{y_{\text{bu},0}} = \frac{0,96}{0,04} = \frac{m_{\text{st},0}}{m_{\text{bu},0}}$$

với:

$$V = V_{\text{st},0} + V_{\text{bu},0} = \frac{m_{\text{st},0}}{\rho_{\text{st}}} + \frac{m_{\text{bu},0}}{\rho_{\text{bu}}}$$

hoặc

$$m_{\text{bu},0} = \rho_{\text{bu}} \left(V - \frac{m_{\text{st},0}}{\rho_{\text{st}}} \right)$$

Vậy

$$\frac{y_{\text{st},0}}{y_{\text{bu},0}} = \frac{m_{\text{st},0}}{\rho_{\text{bu}} \left(V - \frac{m_{\text{st},0}}{\rho_{\text{st}}} \right)}$$

Từ phương trình trên tính được lượng styren:

$$m_{\text{st},0} = \frac{\frac{y_{\text{st},0}}{y_{\text{bu},0}} \rho_{\text{bu}} V}{1 + \frac{y_{\text{st},0} \cdot \rho_{\text{st}}}{y_{\text{bu},0} \cdot \rho_{\text{bu}}}} = \frac{\frac{0,96}{0,04} \times 1,03 \times 7,5 \cdot 10^3}{1 + \frac{0,96}{0,04} \times \frac{1,03}{0,85}} = 6,16 \cdot 10^3 \text{ kg}$$

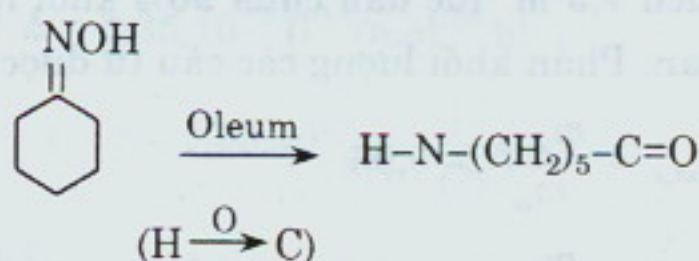
$$m_{bu,o} = m_{st,o} \frac{y_{st,o}}{y_{bu,o}} = 6,16.10^3 \times \frac{0,96}{0,04} = 2,563.10^2 \text{ kg}$$

Lượng ban đầu của hỗn hợp phản ứng gồm có 6,16 tấn styren và 0,2563 tấn polybutan. Toàn bộ lượng polybutan được chuyển hoá thành sản phẩm, đồng thời lượng styren chuyển hoá 30%, nên lượng sản phẩm tính được:

$$m_{pol} = m_{bu,o} + 0,3.m_{st,o} = 0,2563 + 0,3 \times 6,16 = 2,1 \text{ tấn}$$

Tức mỗi mẻ sản xuất được 2,1 tấn polystyren. Lượng thừa styren trong hỗn hợp phản ứng ra khỏi thiết bị rất khó tách, nên thường người ta dùng nhiều thiết bị phản ứng kế tiếp nhau để chuyển hoá hết lượng styren trong hỗn hợp.

6.1.10. Phản ứng xúc tác xảy ra trong thiết bị khuấy liên tục:



Phản ứng xảy ra ở 378°K. Năng suất tính theo sản phẩm (caprolactam) 10 kilotấn/năm, với độ chuyển hoá của xyclohexanonoxim là 99,97%. Quan hệ thể tích giữa xyclohexanonoxim và oleum là 0,77 : 1. Động học phản ứng cho:

$$r = kC_H, \quad E_A = 79,7 \text{ kJ/mol}, \quad k_\infty = 6,63.10^{14} \text{ 1/h}$$

- Thể tích của thiết bị cần bao nhiêu?
- Sản phẩm caprolactam có thể thực hiện trong thiết bị với độ chuyển hoá 99,99% không?

GIẢI:

- Tính thể tích thiết bị:

Đối với thiết bị khuấy lý tưởng (gián đoạn và liên tục) cho phép lấy thể tích bằng 4/3 thể tích chứa hỗn hợp phản ứng. Đối với thiết bị khuấy lý tưởng liên tục, thể tích phản ứng được tính dựa vào phương trình cân bằng vật liệu:

$$n_H = n_{H,o} - rV_R$$

hoặc

$$C_H V = C_{H,o} V_o - rV_R$$

Vì khối lượng riêng và khối lượng mol của cyclohexanonoxim và caprolactam bằng nhau, nên $V = V_o$ (lưu lượng hỗn hợp phản ứng đi qua thiết bị) và $\bar{t} = V_R / V$, $r = kC_H$, nên $C_H = C_{H,o} - kC_H\bar{t}$ ($\bar{t}$ là thời gian lưu trung bình).

Từ phương trình cân bằng vật liệu tính được $\bar{t}$ và $V_R = \bar{t} V$, trong đó V là năng suất đã cho.

Thời gian lưu trung bình được tính:

$$\bar{t} = \frac{1}{k} \left(\frac{C_{H,o}}{C_H} - 1 \right), \quad U_H = \frac{C_{H,o} - C_H}{C_{H,o}}$$

$$\bar{t} = \frac{1}{k} \cdot \frac{U_H}{1 - U_H}$$

$$k = k_{\infty} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad T = 378^\circ\text{K}$$

$$k = 6,63 \cdot 10^{14} \cdot e^{-25,35} = 6460 \text{ 1/h}$$

$$\bar{t} = \frac{1}{6460} \times \frac{0,9997}{1 - 0,9997} = 0,517 \text{ h}$$

Để sản xuất 10 kilôtấn caprolactam cần dùng một lượng xyclohexanonoxim:

$$m_{H,o} = \frac{m_c}{0,9997} = \frac{10}{0,9997} = 10,003 \text{ kilôtấn}$$

Trong một năm thiết bị làm việc 8000 h, nên lượng xyclohexanonoxim tính trong một giờ:

$$m_{H,o} = \frac{m_{H,o}}{8000} = \frac{10003}{8000} = 1,2504 \text{ t/h}$$

Năng suất tính theo hỗn hợp đầu:

$$V_o = V_{H,o} + V_{o,o}$$

Dựa vào quan hệ thể tích và lưu lượng $m_{H,o}$ đã tính được có:

$$\frac{V_{H,o}}{V_{o,o}} = 0,77, \text{ nên } V_o = V_{H,o} \left(1 + \frac{1}{0,77} \right), \text{ mặt khác } V_{H,o} = \frac{m_{H,o}}{\rho_H}$$

$$\text{Vậy } V_o = \frac{m_{H,o}}{\rho_H} \left(1 + \frac{1}{0,77} \right), \quad \rho_H = 0,97 \text{ kg/l}$$

Thể tích phản ứng:

$$V_R = \bar{t} \cdot V = 0,517 \times 2,96 = 1,53 \text{ m}^3$$

Thể tích thiết bị phản ứng:

$$V_{tb} = \frac{4}{3} V_R = \frac{4}{3} \times 1,53 = 2,04 \text{ m}^3$$

Như vậy để sản xuất 10 kilôtấn/năm caprolactam theo điều kiện đã cho cần chọn thiết bị khuấy có thể tích khoảng 2 m^3 .

b) Lượng sản phẩm tạo thành khi độ chuyển hoá $U_H = 0,9999$:

Khi độ chuyển hoá thay đổi cũng làm thay đổi thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng:

$$\bar{t} = \frac{1}{k} \cdot \frac{U_H}{1 - U_H} = \frac{1}{6460} \times \frac{0,9999}{1 - 0,9999} = 1,547 \text{ h}$$

Qua tính toán cho thấy để tăng độ chuyển hoá từ 0,9997 lên 0,9999 thì thời gian lưu tăng 3 lần. Năng suất tính theo hỗn hợp phản ứng:

$$V_o = \frac{V_R}{t} = \frac{1,53}{1,547} = 0,988 \text{ m}^3/\text{h}$$

Dựa vào quan hệ giữa V_o và $m_{H,O}$ ta dễ dàng xác định được lượng $m_{H,O}$.

$$\text{Từ } V_o = \frac{m_{H,O}}{\rho_H} \left(1 + \frac{1}{0,77} \right)$$

rút ra

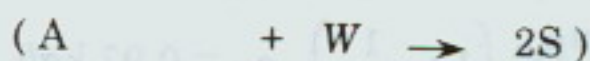
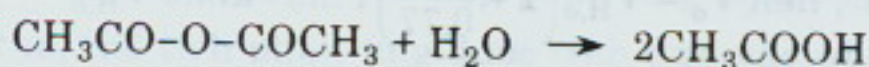
$$m_{H,O} = V_o \rho_H \frac{0,77}{1 + 0,77} = 0,988 \cdot 10^3 \times 0,97 \times \frac{0,77}{1 + 0,77} = 0,417 \text{ tấn/h}$$

Với độ chuyển hoá $99,99\% \approx 1$ có thể coi $m_c \approx m_{H,O}$. Khi đó năng suất tính theo sản phẩm trong một năm làm việc sẽ là:

$$m_c = 0,417 \times 8000 = 3,335 \text{ kt/năm}$$

Như vậy để tăng độ chuyển hoá từ 0,9997 lên 0,9999, thì sản phẩm phản ứng sẽ giảm từ 10 kilôtấn/năm xuống còn 3,335 kilôtấn/năm.

6.1.11. Hydro hoá metyl este của axit peraxetic:



được thực hiện trong chuỗi bốn bình khuấy có thể tích bằng nhau.

Chuỗi bình khuấy làm việc ở các nhiệt độ sau:

Bình khuấy	1	2	3	4
$T, ^\circ\text{K}$	283	288	298	313
$k, 1/\text{phút}$	0,0576	0,0806	0,158	0,38

Vận tốc phản ứng cho $r = kC_A$

Nồng độ vào bình thứ nhất $C_{A0} = 0,9 \text{ mol/l}$ và năng suất $V = 100 \text{ l/phút}$.

a) Xác định thể tích của chuỗi bốn bình khuấy, nếu độ chuyển hoá của este của axit peraxetic là 91%.

b) Với thể tích tính được có bao nhiêu bình trong chuỗi, nếu nhiệt độ phản ứng là 288°K .

GIẢI:

Bài toán có thể giải bằng tính toán hoặc đồ thị.

• Theo phương pháp tính:

a) Xác định thể tích thiết bị:

Tất cả các bình trong chuỗi đều có cùng thể tích V_R , cùng năng suất V và do đó có cùng thời gian lưu $\bar{t} = V_R / V$. Thời gian lưu $\bar{t}$ được tính dựa vào phương trình cân bằng vật liệu. Từ giá trị đã cho V tính V_R .

Phương trình cân bằng vật liệu cho từng bình trong chuỗi được thiết lập. Dựa vào nồng độ vào và ra của chuỗi lập 4 phương trình đại số với 4 đại lượng chưa biết (ẩn) là $\bar{t}$, C_{A1} , C_{A2} , C_{A3} .

Phương trình cân bằng vật liệu cho bình thứ j:

$$n_{Aj} = n_{Aj-1} - kC_{Aj}V_R, \text{ với } V_R = \text{const, nên}$$

$$C_{Aj} = C_{Aj-1} - kC_{Aj}\bar{t}, \quad \bar{t} = \frac{V_R}{V}$$

Cụ thể phương trình cân bằng vật liệu cho bốn bình:

$$C_{A1} = C_{A0} - k_1C_{A1}\bar{t}$$

$$C_{A2} = C_{A1} - k_2C_{A2}\bar{t}$$

$$C_{A3} = C_{A2} - k_3C_{A3}\bar{t}$$

$$C_{A4} = C_{A3} - k_4C_{A4}\bar{t}$$

hoặc
$$C_{A0} = C_{A1}(1 + k_1\bar{t})$$

$$C_{A1} = C_{A2}(1 + k_2 \bar{t})$$

$$C_{A2} = C_{A3}(1 + k_3 \bar{t})$$

$$C_{A3} = C_{A4}(1 + k_4 \bar{t})$$

Trong hệ phương trình trên các đại lượng C_{A1} , C_{A2} , C_{A3} và $\bar{t}$ chưa biết. C_{A0} đã biết theo đầu bài, còn C_{A4} được tính từ độ chuyển hoá, tức $C_{A4} = C_{A0}(1 - U_A) = 0,081 \text{ mol/l}$.

Thời gian lưu trung bình $\bar{t}$ được tính theo phương trình bậc 4 rút ra từ 4 phương trình trên là:

$$\begin{aligned} k_1 k_2 k_3 k_4 \bar{t}^4 + [k_1 k_2 k_3 + k_1 k_2 k_4] \bar{t}^3 + \\ + [k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_2 k_4 + k_3 k_4] \bar{t}^2 + \\ + [k_1 + k_2 + k_3 + k_4] \bar{t} + 1 - \frac{C_{A0}}{C_{A4}} = 0 \end{aligned}$$

Thay giá trị k_1 đến k_4 vào phương trình ta được:

$$\begin{aligned} 2,787 \cdot 10^{-4} \bar{t}^4 + 5,955 \cdot 10^{-3} \bar{t}^3 + 1,264 \cdot 10^{-2} \bar{t}^2 + \\ + 0,762 \cdot 10^{-1} \bar{t} + 1 - 11,11 = 0 \end{aligned}$$

Rút gọn:

$$\bar{t}^4 = 21,40 \bar{t}^3 + 453 \bar{t}^2 + 2426 \bar{t} - 36280 = 0$$

Giải được nghiệm: $\bar{t} = 5,95$ phút.

Thể tích phản ứng:

$$V_R = V \cdot \bar{t} = 100 \times 5,95 = 595 \text{ l}$$

b) Xác định số lượng bình trong chuỗi:

Nếu nhiệt độ phản ứng trong các bình bằng nhau thì hằng số vận tốc phản ứng trong các bình cũng bằng nhau và có giá trị $k = 0,0806 \text{ l/phút}$ ở nhiệt độ $T = 288^\circ\text{K}$.

Với điều kiện $T = \text{const}$, phương trình cân bằng vật liệu cho các bình:

$$C_{A1} = C_{A0} - k C_{A1} \bar{t} \quad , \quad C_{A0} = C_{A1}(1 + k \bar{t})$$

$$C_{A2} = C_{A1} - k C_{A2} \bar{t} \quad , \quad C_{A1} = C_{A2}(1 + k \bar{t})$$

...

...

$$C_{An} = C_{A,n-1} - k C_{An} \bar{t} \quad , \quad C_{A,n-1} = C_{An}(1 + k \bar{t})$$

Số lượng phương trình n chưa biết, vì n chính là số bình trong chuỗi cần phải xác định.

Các đại lượng đã biết là $C_{Ao} = 0,9 \text{ mol/l}$, $C_{An} = C_{Ao}(1 - U_A) = 0,081 \text{ mol/l}$, $k = 0,0806 \text{ 1/phút}$ và $\bar{t} = 5,95 \text{ phút}$.

Thay thế dần các đại lượng chưa biết từ C_{A1} đến $C_{A,n-1}$ nhận được phương trình:

$$C_{Ao} = C_{An}(1 + k\bar{t})^n$$

$$\frac{C_{Ao}}{C_{An}} = (1 + k\bar{t})^n$$

$$\lg \frac{C_{Ao}}{C_{An}} = n \cdot \lg(1 + k\bar{t})$$

$$n = \frac{\lg \frac{C_{Ao}}{C_{An}}}{\lg(1 + k\bar{t})} = \frac{\lg 11,11}{\lg 1,476} = 6,14$$

Như vậy chuỗi có số bình $n = 7$. Nếu lấy $n = 6$ cần phải thử lại xem có bảo đảm điều kiện đầu bài không. Tức là ở độ chuyển hoá đã cho thời gian lưu $\bar{t} = 5,95$ không hoặc ở độ chuyển hoá $U = 0,91$ thể tích của bình V_R có bảo đảm không.

Xuất phát từ phương trình:

$$\frac{C_{Ao}}{C_A} = (1 + k\bar{t})^n$$

$$\frac{C_{Ao}}{C_{A6}} = 10,37 \text{ và } U_A = 0,904$$

Đáng ra độ chuyển hoá đạt được 0,91, nhưng với $n = 6$ thì chỉ đạt 0,904. Với $U_A = 0,91$ và $n = 6$ có thời gian lưu $\bar{t} = 6,08$ phút và thể tích phản ứng $V_R = 608 \text{ l}$. Điều này cho phép, nếu thể tích của thiết bị cho phép độ giãn đầy lớn hơn mà không đòi hỏi thêm một điều kiện nào khác mà vẫn bảo đảm làm việc ổn định.

• Phương pháp đồ thị:

a) Thể tích thiết bị:

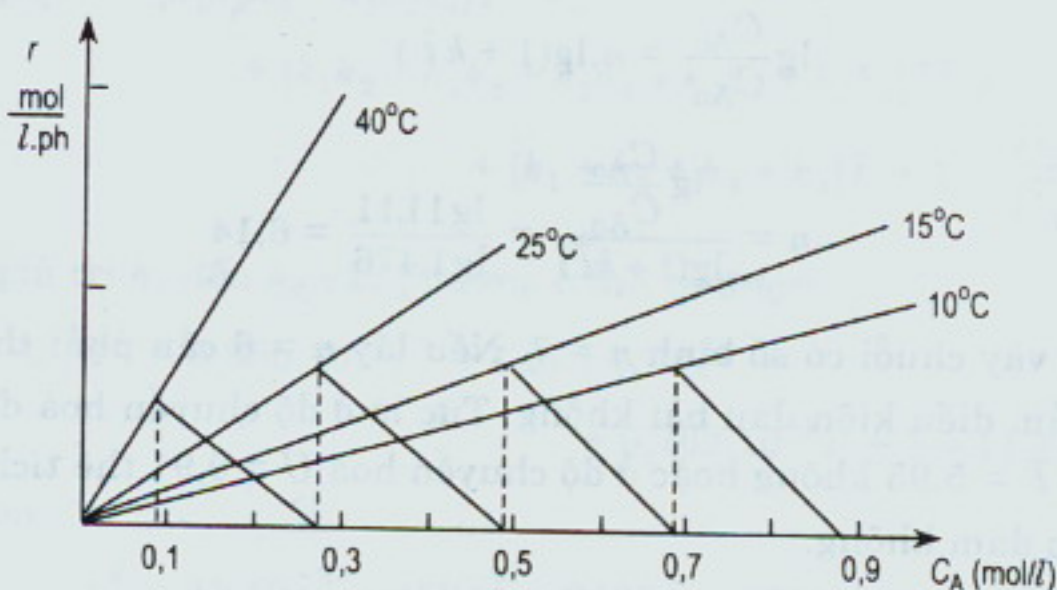
Xuất phát từ phương trình cân bằng vật liệu:

$$C_{Aj} = C_{Aj-1} - kC_{Aj}\bar{t}$$

Rút ra:

$$k_j C_{A_j} = \frac{C_{A_{j-1}} - C_{A_j}}{\bar{t}} = r_j$$

Quan hệ này biểu diễn điểm làm việc của một thiết bị trong chuỗi. Vẽ đồ thị quan hệ $r_j = k_j C_{A_j}$ theo C_{A_j} cho ra một đường thẳng tương ứng với từng thiết bị trong chuỗi. Đường thẳng có góc nghiêng là k_j . Bắt đầu với nồng độ đầu C_{A_0} và kết thúc với nồng độ $C_{A_4} = 0,081$ theo quan hệ ở vế phải với độ dốc $(-1/\bar{t})$. Điểm làm việc của mỗi thiết bị trong chuỗi là điểm cắt tương ứng với C_{A_j} và T_j , vì $\bar{t}$ như nhau ở các bình nên đường làm việc cho tất cả các bình đều có độ nghiêng giống nhau.



Hình 6.4. Đồ thị quan hệ $r = f(C_A)$

Từ đồ thị có:

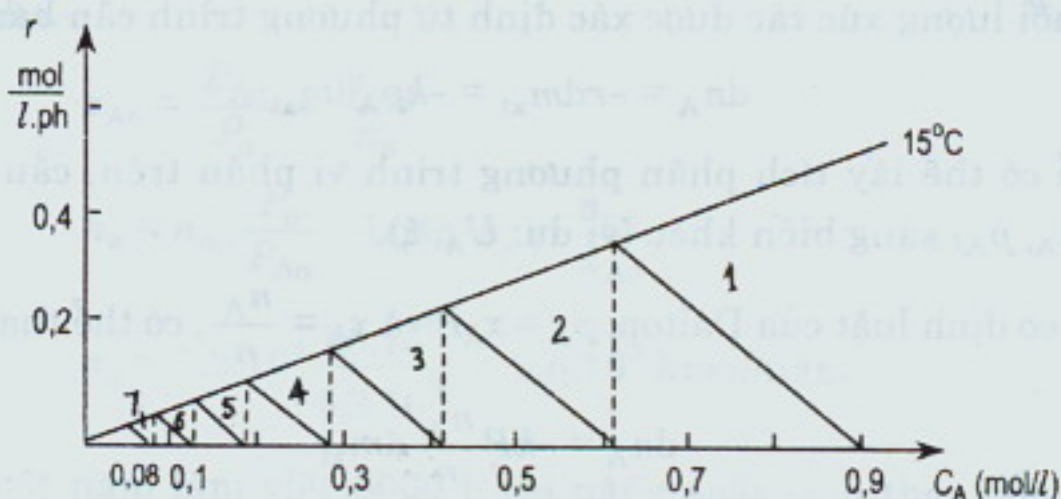
$$\bar{t} = -\frac{1}{\text{tg}\alpha} = 5,9 \text{ phút}$$

$$V_R = \bar{t} \cdot V = 590 \text{ l}$$

b) Số bình trong chuỗi:

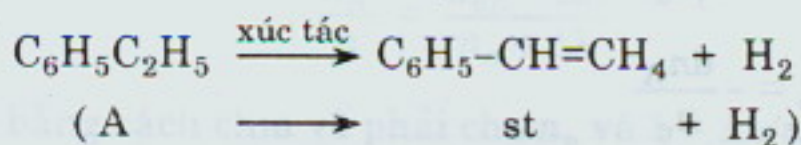
Khi nhiệt độ phản ứng được giữ không đổi trong tất cả các bình thì $k = 0,0806 \text{ 1/phút}$ cũng giống nhau. Vì vậy quan hệ theo nhiệt độ chỉ cho ra một đường thẳng, hình 6.5 và độ dốc là k . Xuất phát từ C_{A_0} với độ dốc đã biết $(-1/\bar{t})$ vẽ các đường làm việc. Vì nồng độ tại giao điểm bằng nồng độ phản ứng tương ứng với một thiết bị trong chuỗi, nên cứ lặp lại cho đến khi đạt được nồng độ cuối $C_A = 0,081 \text{ mol/l}$.

Số lượng đường làm việc tương ứng với số bình trong chuỗi. Theo phương pháp đồ thị ta có số bình là $n = 7$.



Hình 6.5. Xác định số thiết bị trong chuỗi

6.1.12. Sự chuyển hoá của etyl benzol trên xúc tác là sắt oxyt ở nhiệt độ 873°K trong pha khí để tạo thành styren như sau:



Phản ứng bậc 1 với vận tốc $r = kp_A$, $k = 2,74 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/kg.h.Pa}^{-1}\text{)}$.

Để tránh hiện tượng tạo koks trên xúc tác etyl benzol được trộn với hơi nước và tạo thành phản ứng hydro hoá được xem như chất trơ. ở áp suất làm việc $1,5 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ có áp suất riêng phần của etyl benzol khi vào thiết bị là $3 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$.

Khối lượng riêng của lớp hạt xúc tác là $1,5 \text{ kg/l}$.

Thiết bị loại ống chùm để tạo ra sản phẩm styrol với năng suất 3000 t/năm và độ chuyển hoá đạt được 40%.

a) xác định số lượng ống của thiết bị, khi ống dài 4 m và có đường kính trong 30 mm;

b) thiết lập quan hệ phụ thuộc giữa áp suất riêng phần và chiều dài thiết bị.

GIẢI:

a) Số ống trong thiết bị:

Để xác định số lượng ống của thiết bị dựa vào thể tích thiết bị được tính từ phương trình cân bằng vật liệu. Vì hằng số vận tốc phản ứng được tính theo lượng xúc tác, nên trước tiên cần tính lượng xúc tác, từ đó tính thể tích thiết bị.

Khối lượng xúc tác được xác định từ phương trình cân bằng vật liệu:

$$dn_A = -rdm_{xt} = -kp_A dm_{xt}$$

Để có thể lấy tích phân phương trình vi phân trên, cần chuyển các biến (n_A, p_A) sang biến khác (ví dụ: U_A, ξ).

Theo định luật của Dalton: $p_A = x_A P$ và $x_A = \frac{n_A}{n}$, có thể thay p_A qua n_A :

$$dn_A = -kP \frac{n_A}{n} dm_{xt}$$

Trong phương trình còn tồn tại đại lượng chưa biết n , vì vậy tích phân phương trình trên không thể thực hiện. Do đó chuyển n_A và p_A qua ξ :

$$\xi = \frac{n_j - n_{j0}}{v_j n_0} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_0} \quad (\text{cho cấu tử A})$$

$$d\xi = -\frac{dn_A}{n_0}$$

Thay vào phương trình cân bằng vật liệu trên, ta được:

$$d\xi = \frac{k}{n_0} P X_A dm_{xt}$$

Dựa vào quan hệ tỷ lệ chuyển x_A thành ξ :

$$n_A = n_{A0} - \Delta\lambda$$

$$n_{st} = n_{ost} + \Delta\lambda \quad ; \quad n_{ost} = 0$$

$$n_{H_2} = n_{oH_2} + \Delta\lambda \quad ; \quad n_{oH_2} = 0$$

$$n_{oH_2O} = n_{oH_2O}$$

$$\text{Tổng hợp} \quad n = n_0 + \Delta\lambda$$

Khối lượng phân tử của styrol $M_{st} = 104,15 \text{ kg/kmol}$, tương ứng với năng suất 3000 tấn là $2,88 \cdot 10^4 \text{ kmol}$. Xuất phát từ phương trình cân bằng vật liệu của cấu tử A và styren ta có:

$$n_A = n_{A0} - \Delta\lambda$$

$$n_{st} = \Delta\lambda \quad ; \quad \Delta\lambda = n_{oA} U_A$$

$$n_{st} = n_{oA} U_A$$

$$n_{oA} = \frac{n_{st}}{U_A} = \frac{2,88 \cdot 10^4}{0,4} = 7,2 \cdot 10^4 \text{ kmol/năm}$$

Mặt khác:

$$x_{Ao} = \frac{P_{Ao}}{P_o} = \frac{n_{oA}}{n_o}$$

$$n_o = n_{oA} \frac{P_o}{P_{Ao}} \quad \text{hoặc} \quad n_o = \frac{n_{oA}}{x_{Ao}}$$

Vậy
$$n_o = 7,2 \cdot 10^4 \frac{1,5 \cdot 10^5}{0,3 \cdot 10^5} = 3,6 \cdot 10^5 \text{ kmol/năm}$$

Nếu một năm làm việc 8000 h thì năng suất tính theo hỗn hợp dầu là $n_o = 45 \text{ kmol/h}$.

Phương trình vi phân được giải theo tích phân với giới hạn tích phân của ξ được lấy theo độ chuyển hoá.

$$\frac{n_A}{n} = \frac{n_{oA} - \Delta\lambda}{n_o + \Delta\lambda}$$

Biến đổi bằng cách chia vế phải cho n_o và $\xi = \Delta\lambda/n_o$ ta có:

$$\frac{n_A}{n} = \frac{\frac{n_{oA}}{n_o} - \xi}{1 + \xi}$$

$$x_A = \frac{x_{Ao} + \xi}{1 + \xi}; \quad x_A = \frac{n_A}{n} \quad \text{và} \quad x_{Ao} = \frac{n_{oA}}{n_o}$$

Vậy phương trình cân bằng vật liệu có dạng:

$$d\xi = \frac{kP(1 - \xi)}{n_o(1 + \xi)} dm_{xt}$$

$$\int_{\xi_0}^{\xi} d\xi = \frac{kP(1 - \xi)}{n_o(1 + \xi)} \int_0^{m_{xt}} dm_{xt}$$

$$\int_{\xi_0}^{\xi} \frac{(1 + \xi)}{(1 - \xi)} d\xi = \frac{kP}{n_o} \int_0^{m_{xt}} dm_{xt}$$

Xác định giới hạn tích phân ξ_0 và ξ :

$$n_o = n_{oA} + n_{oH_2O}$$

$$\xi_0 = \frac{n_{oA} - n_A}{n_o} = U_A \cdot x_{Ao}$$

$$\xi_0 = 0,4 \times 0,2 = 0,08$$

$$\xi_0 = 0, \quad U_A = 0$$

Vậy ta có:

$$\int_0^{0,08} \frac{1+\xi}{1-\xi} d\xi = \frac{kP}{n_o} \int_0^{m_{xt}} dm_{xt}$$

Biến đổi được:

$$\int_0^{0,08} \left(\frac{2}{1-\xi} - 1 \right) d\xi = \frac{kP}{n_o} \int_0^{m_{xt}} dm_{xt}$$

$$\left[-2\ln(1-\xi) - \xi \right]_0^{0,08} = \frac{kP m_{xt}}{n_o} \Big|_0^{m_{xt}}$$

$$m_{xt} = \frac{n_o}{kP} \left(2\ln \frac{1}{1-0,08} - 0,08 \right) = 950 \text{ kg xúc tác}$$

Thể tích của thiết bị:

$$V_{tb} \geq V$$

$$V_{xt} = \frac{m_{xt}}{\rho_{xt}} = \frac{950}{1,5} = 633 \text{ l} = 0,633 \text{ m}^3$$

Vậy thể tích thiết bị phải có giá trị $V_{tb} > 0,633 \text{ m}^3$.

Số lượng ống của thiết bị được xác định:

Với tiết diện của ống $F = \frac{\pi d^2}{4} = 7,07 \text{ cm}^2$, thì chiều dài của ống sẽ là:

$$L = \frac{V_{xt}}{F} = \frac{0,633}{7,07 \cdot 10^{-4}} = 895,3 \text{ m}$$

Nếu mỗi ống dài 4 m thì với chiều dài trên số lượng ống cần thiết sẽ là: 224 ống. Trong thực tế vì $V_{tb} > V_{xt}$, tức là lượng xúc tác không thể đổ tràn ống được, mà chỉ đổ ở một mức qui định, cho nên số ống được tăng hơn.

b) Quan hệ của áp suất riêng phần và chiều dài:

Từ quan hệ cân bằng:

$$m_{xt} = LF\rho_{xt} = lFn\rho_{xt}$$

trong đó: l - chiều dài của ống;

n - số ống.

Rút ra:

$$l = \frac{n_o}{Fn\rho_{xt}kP} \left(2\ln \frac{1}{1-\xi} - \xi \right)$$

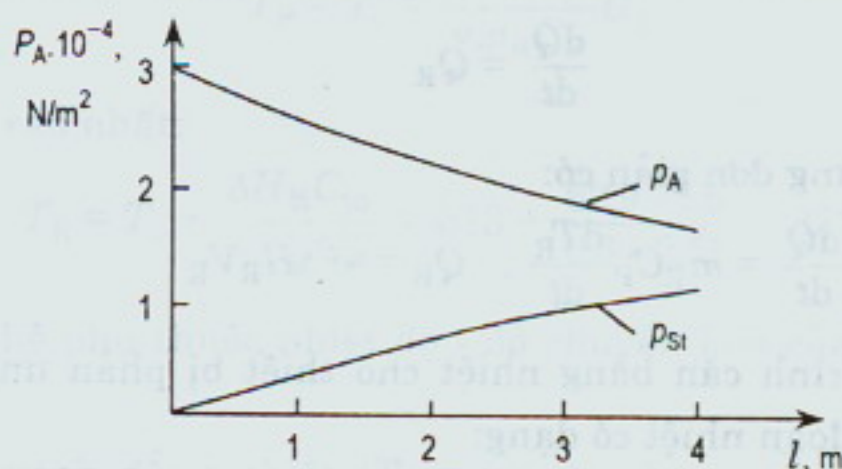
$$l = 46,09 \cdot \left(2\ln \frac{1}{1-\xi} - \xi \right), \text{ m}$$

Quan hệ giữa áp suất riêng phần và ξ là: $p_A = P \cdot \frac{x_{Ao} - \xi}{1 - \xi}$.

Vậy quan hệ $p_A = f(l)$ theo giá trị ξ trong khoảng $0 \leq \xi \leq 0,08$ được xác định theo bảng 6.4. Áp suất riêng phần của các cấu tử khác được tính dựa vào áp suất làm việc P . Cụ thể $p_{st} = P_{Ao} - p_A$, $p_{H_2} = p_{st}$ và $p_{H_2O} = P_{oH_2O}$.

Bảng 6.4. Giá trị $p_A = f(l)$

ξ	$p_A, \text{ N/m}^2$	$l, \text{ m}$	$p_{st}, \text{ N/m}^2$
0	$3 \cdot 10^4$	0	0
0,01	$2,82 \cdot 10^4$	0,36	$0,18 \cdot 10^4$
0,02	$2,65 \cdot 10^4$	0,90	$0,35 \cdot 10^4$
0,03	$2,47 \cdot 10^4$	1,35	$0,53 \cdot 10^4$
0,04	$2,31 \cdot 10^4$	1,90	$0,69 \cdot 10^4$
0,05	$2,14 \cdot 10^4$	2,42	$0,86 \cdot 10^4$
0,06	$1,98 \cdot 10^4$	2,92	$1,02 \cdot 10^4$
0,07	$1,82 \cdot 10^4$	3,45	$1,18 \cdot 10^4$
0,08	$1,67 \cdot 10^4$	3,98	$1,33 \cdot 10^4$



Hình 6.6. Quan hệ $p_A = f(l)$.

6.1.13. Cho phản ứng toả nhiệt của hỗn hợp lỏng đồng thể với thể tích không đổi:



thực hiện trong bình khuấy gián đoạn, đoạn nhiệt với thể tích phản ứng $V_R = 1,8 \text{ m}^3$.

Số liệu cho trước:

Vận tốc phản ứng: $r = kC_A$; $k = 0,3 \text{ (1/h)}$;

Nồng độ đầu của cấu tử A: $C_{A0} = 1,5 \text{ mol/l}$;

Khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng: $\rho_R = 0,8 \text{ kg/l}$;

Nhiệt phản ứng: $\Delta H_R = -62,9 \text{ kJ/mol}$;

Nhiệt dung riêng: $C_P = 2,51 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$;

Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng lúc đầu: $T_0 = 313^\circ\text{K}$;

Bề mặt trao đổi nhiệt: $F_0 = 7,5 \text{ m}^2$;

Hệ số truyền nhiệt: $K_D = 251,4 \text{ kJ/m}^2\text{h}^\circ\text{K}$.

- a) xác định nhiệt độ cao nhất sau phản ứng (quá trình đoạn nhiệt);
- b) quan hệ phụ thuộc giữa nhiệt độ của nước làm lạnh và độ chuyển hoá ($U_A = 0 \div 1$) cho quá trình đẳng nhiệt ($T_R = 333^\circ\text{K}$).

GIẢI:

a) Xác định nhiệt độ sau phản ứng:

Điều kiện cho phản ứng đoạn nhiệt: $Q_D = Q_V = 0$, tức là không có nhiệt truyền qua bộ phận làm lạnh và nhiệt tổn thất ra môi trường xung quanh. Phương trình cân bằng nhiệt cho bình khuấy gián đoạn:

$$\frac{dQ}{dt} = Q_R$$

Đối với phản ứng đơn giản có:

$$\frac{dQ}{dt} = m_R C_P \frac{dT_R}{dt}, \quad Q_R = -r \Delta H_R V_R$$

Vậy phương trình cân bằng nhiệt cho thiết bị phản ứng loại bình khuấy gián đoạn, đoạn nhiệt có dạng:

$$m_R C_P \frac{dT_R}{dt} = -r \Delta H_R V_R$$

Biến đổi được:

$$\frac{dT_R}{dt} = -\frac{r \Delta H_R V_R}{m_R C_P}$$

Mặt khác phương trình cân bằng vật liệu cho thiết bị khuấy gián đoạn:

$$\frac{dn_j}{dt} = v_j r V_R$$

Kết hợp cả hai phương trình qua r ta có:

$$\frac{dT_R}{dt} = - \frac{\Delta H_R}{v_j m_R C_P} \cdot \frac{dn_j}{dt}$$

Với phản ứng có thể tích không đổi $m_R = V_R \rho_R$ có:

$$\frac{dT_R}{dC_j} = - \frac{\Delta H_R}{v_j \rho_R C_P}$$

Lấy tích phân ta được:

$$\int_{T_o}^{T_R} dT_R = - \frac{\Delta H_R}{v_j \rho_R C_P} \int_{C_{j0}}^{C_j} dC_j$$

Rút ra:

$$T_R - T_o = \frac{\Delta H_R}{v_j \rho_R C_P} (C_{j0} - C_j)$$

Vậy nhiệt độ sau phản ứng của quá trình đoạn nhiệt có giá trị lớn nhất khi $U = 1$.

$$C_{j0} - C_j = C_{j0} U_j$$

$$T_R - T_o = \frac{\Delta H_R C_{j0}}{v_j \rho_R C_P} U_j$$

Nhiệt độ cao nhất:

$$T_R = T_o + \frac{\Delta H_R C_{j0}}{v_j \rho_R C_P} = 313 + \frac{62,9 \times 1,5}{0,8 \times 2,51} = 359,9^\circ \text{K}$$

b) Quan hệ phụ thuộc nhiệt độ - độ chuyển hoá của quá trình đẳng nhiệt:

Với quá trình đẳng nhiệt ($T_R = \text{const}$) có quan hệ phụ thuộc giữa nhiệt độ nước làm lạnh và độ chuyển hoá ($U_A = 0 \div 1$): $T_1 = f(U_A)$.

Điều kiện phản ứng đẳng nhiệt:

$$\frac{dT_R}{dt} = 0, \quad \text{tức là} \quad \frac{dQ}{dt} = 0$$

Phương trình cân bằng nhiệt lượng:

$$Q_R = Q_D + Q_V$$

Bỏ qua tổn thất nhiệt ra môi trường, $Q_V = 0$ thì:

$$Q_R = Q_D$$

Với $Q_D = K_D F_D (T_R - T_1)$

T_1 - lấy theo giá trị trung bình.

Vậy:

$$-r \Delta H_R V_R = K_D F_D (T_R - T_1)$$

Nhiệt độ trung bình của nước làm lạnh:

$$T_1 = T_R + \frac{r \Delta H_R V_R}{F_D K_D}, \quad r = k C_A$$

$$T_1 = T_R + \frac{k C_A \Delta H_R V_R}{F_D K_D}, \quad C_A = C_{A0}(1 - U_A)$$

$$T_1 = T_R + \frac{k C_A (1 - U_A) \Delta H_R V_R}{F_D K_D}$$

Thay số vào, ta tính được:

$$T_1 = 333 - \frac{0,3 \times 1500 \times 62,9 \times 1,8}{7,5 \times 251,4} (1 - U_A)$$

$$T_1 = 333 - 27,02 \cdot (1 - U_A)$$

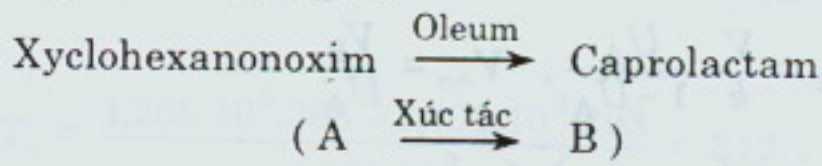
Quan hệ $T_1 = f(U)$ theo bảng 6.5.

Bảng 6.5. Các giá trị quan hệ $T - U$

U_A	T_1 (°K)
0	306
0,2	311
0,4	317
0,6	322
0,8	328
1,0	333

Trong thực tế khó có thể thực hiện theo hình thức làm việc này. Vì vậy trong sản xuất công nghiệp quá trình đẳng nhiệt chỉ được tiến hành với trang bị tự động hoá cao.

6.1.14. Phản ứng toả nhiệt mạnh:



thực hiện trong bình khuấy liên tục không đẳng nhiệt ở nhiệt độ 378°K. Độ chuyển hoá của xyclohexanonoxim là 99,5%. Hỗn hợp oleum và xyclohexanonoxim có tỷ lệ 1 : 0,75. Năng suất tính theo sản phẩm caprolactam 10 kilôtấn/năm.

Các số liệu cho:

$r = kC_A, \quad E_A = 79,6 \text{ kJ/mol}, \quad k_\infty = 6,63.10^1 \text{ 1/h}$ $C_P = 1,425 \text{ kJ/mol}^\circ\text{K}, \quad \Delta H_R = -241,7 \text{ kJ/mol}, \quad M_A = M_B = 113,16 \text{ kg/kmol}$ $\rho_A = \rho_B = 0,97 \text{ kg/l}, \quad \rho_o = 1,97 \text{ kg/l}$ $T_{Ao} = 365^\circ\text{K}, \quad T_{KE} = 293^\circ\text{K} \text{ (nhiệt độ đầu của tác nhân lạnh)}$ $T_{Oo} = 293^\circ\text{K}, \quad T_{KA} = 308^\circ\text{K} \text{ (nhiệt độ cuối của tác nhân lạnh)}$ $K = 393,9 \text{ kJ/m}^2\text{h}^\circ\text{K}.$

Cần xác định:

- a) thể tích thiết bị;
- b) lượng nhiệt được làm lạnh trong một giờ;
- c) bề mặt truyền nhiệt và lượng nước lạnh;
- d) tỷ lệ chiều dài - đường kính là 1,5 bề mặt của vỏ ngoài và đáy của thiết bị khuấy có bảo đảm cho sự cấp nhiệt không?

GIẢI:

a) Tính thể tích thiết bị phản ứng:

Phương trình cân bằng vật liệu:

$$n_j = n_{jo} + \sum v_{ij}r_iV_R$$

Đối với cấu tử A và $V = \text{const}$, phương trình cân bằng vật liệu có dạng:

$$n_A = n_{Ao} - kC_A V_R$$
$$C_A = C_{Ao} - kC_A \frac{V_R}{V}$$
$$V_R = \frac{\dot{V}}{k} \cdot \frac{C_{Ao} - C_A}{C_A}$$

Biến đổi $C_A = C_{Ao}(1 - U_A)$ có:

$$V_R = \frac{V}{k} \cdot \frac{U_A}{1 - U_A}, \quad V_{Ao} = \frac{V_B}{U_A}$$

$$V = \frac{m_B}{\rho_B k} \left(1 + \frac{1}{0,75} \right) \frac{1}{U_A}$$

$$V_R = \frac{m_B}{\rho_B k} \left(1 + \frac{1}{0,75} \right) \frac{1}{1 - U_A} = 87,31 \text{ l}$$

b) Lượng nhiệt được cấp trong một giờ:

Phương trình cân bằng nhiệt lượng cho phản ứng không đẳng nhiệt:

$$\frac{dQ}{dt} = Q_{SE} + Q_R - Q_{SA} - Q_D$$

Thiết bị làm việc liên tục, ổn định, nên $\frac{dQ}{dt} = 0$.

Vậy
$$Q_D = Q_{SE} - Q_{SA} + Q_R$$

trong đó: lượng nhiệt do hỗn hợp mang vào $Q_{SE} = mC_p T_o$

lượng nhiệt do hỗn hợp mang ra $Q_{SA} = mC_p T_R$

Lượng nhiệt hỗn hợp tạo ra trong thiết bị:

$$Q_{konv} = Q_{SE} - Q_{SA} = mC_p(T_o - T_R)$$

với T_o là nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng lúc vào thiết bị bằng nhiệt độ của hai cấu tử trộn vào nhau.

Vì $M_A = M_B$ và $\rho_A = \rho_B$, nên:

$$m_{Ao} = \frac{m_B}{8000 \cdot U_A} = \frac{10^7}{0,995 \times 8000} = 1,256 \cdot 10^3 \text{ (kg/h)}$$

$$m_{Oo} = \frac{1}{0,75} \cdot \frac{\rho_o}{\rho_A} \cdot m_{AO} = \frac{1 \times 1,97 \times 1,256 \cdot 10^3}{0,75 \times 0,97} = 3,401 \cdot 10^3 \text{ (kg/h)}$$

$$m = m_o = m_A + m_O$$

$$= 1,256 \cdot 10^3 + 3,401 \cdot 10^3 = 4,657 \cdot 10^3 \text{ (kg/h)}$$

T_o được tính từ phương trình cân bằng nhiệt:

$$m_{AB}C_{PA}T_{AO} + m_{Oo}T_{Oo} = m_oC_pT_o$$

$$T_o = \frac{m_{Ao}T_{Ao} + m_{Oo}T_{Oo}}{m_o}$$

Coi nhiệt dung riêng của hỗn hợp và các cấu tử trong hỗn hợp như nhau. Vậy:

$$T_o = \frac{1,256.10^3.365 + 3,401.10^3.293}{4,657.10^3} = 312,4^\circ\text{K}$$

Nhiệt lượng của dòng vật liệu:

$$\begin{aligned} Q_{\text{konv}} &= mC_p(T_o - T_R) \\ &= 4,657.10^3.1,425.(312,4 - 378) \\ &= -434,9.10^3 \text{ kJ/h} \end{aligned}$$

Lượng nhiệt được cấp trong quá trình phản ứng:

$$Q_D = Q_R + Q_{\text{konv}}$$

trong đó: $Q_R = -r\Delta H_R V_R$.

Từ phương trình cân bằng vật liệu:

$$\begin{aligned} n_A &= -n_{A0} = -rV_R, \quad n_{A0} - n_A = n_{A0}U_A \\ n_{A0}U_A &= rV_R \end{aligned}$$

Thay vào phương trình tính Q_R có:

$$\begin{aligned} Q_R &= -n_{A0}U_A\Delta H_R = -n_B\Delta H_R = -\frac{m_B}{M_B}\Delta H_R \\ Q_R &= -\frac{10^7(-241,7.10^3)}{113,16.8000} = 2670,7.10^3 \text{ (kJ/h)} \end{aligned}$$

Vậy: $Q_D = 2670,7.10^3 - 434,9.10^3 = 2235,8.10^3 \text{ (kJ/h)}$

c) Bề mặt làm lạnh và lượng nước làm lạnh:

Phương trình cấp nhiệt:

$$Q_D = KF(T_R - T_K)$$

trong đó: T_K - nhiệt độ trung bình của tác nhân lạnh.

Bề mặt truyền nhiệt:

$$F = \frac{Q_D}{K(T_R - T_K)}$$

$$T_K = \frac{T_{KE} + T_{KA}}{2} = \frac{293 + 308}{2} = 300,5^\circ\text{K}$$

$$F = \frac{2235,8.10^3}{393.(378 - 300,5)} = 73,2 \text{ m}^2$$

Lượng nước lạnh được xác định theo phương trình:

$$Q_D = Q_K = m_K C_{PK} (T_{KA} - T_{KE})$$

$$m_K = \frac{Q_K}{C_{PK} (T_{KA} - T_{KE})}$$

$$= \frac{2235,8 \cdot 10^3}{4,19 \cdot (308 - 293)} = 35,573 \cdot 10^3 \text{ (kg/h)}$$

d) Bể mặt vỏ ngoài và đáy của thiết bị khuấy

Thể tích phản ứng: $V_R = 87,2 \text{ l} = 0,087 \text{ m}^3$

Bể mặt vỏ ngoài và đáy được tính theo công thức:

$$F = \frac{\pi}{4} D^2 + \pi H D, \quad V_R = \frac{\pi}{4} D^2 H, \quad H = \frac{4V_R}{\pi D^2}$$

Theo tỷ lệ đã cho $H / D = 1,5$, tức $H = 1,5D$

Vậy
$$V_R = \frac{\pi}{4} D^2 \cdot 1,5 \cdot D \rightarrow D = \sqrt[3]{\frac{4V_R}{1,5 \cdot \pi}}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \times 0,087}{1,5 \times 3,14}} = 0,42 \text{ m}$$

$$H = 1,5 \times 0,42 = 0,63 \text{ m}$$

$$F = \frac{\pi}{4} \cdot 0,422 + \pi \cdot 0,63 \cdot 0,42 = 0,969 \text{ m}^2$$

Sự chênh lệch giữa bề mặt cần thiết cho quá trình trao đổi nhiệt với bề mặt có được của thiết bị:

$$\Delta F = 0,969 - 73,2 = -72,2 \text{ m}^2$$

Như vậy thiết bị khuấy theo đầu vào không bảo đảm quá trình truyền nhiệt để thực hiện phản ứng đã cho, nên không bảo đảm chế độ đẳng nhiệt. Do đó trong thực tế cần chọn thiết bị lớn hơn để có bề mặt truyền nhiệt bảo đảm.

6.1.15. Phản ứng: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

được thực hiện trong thiết bị đẩy lý tưởng đoạn nhiệt ở áp suất thường.

Số liệu cho trước:

- hỗn hợp phản ứng vào tháp với năng suất 3800 m^3 tiêu chuẩn;
- nhiệt độ 653°K , nồng độ đầu của CO là $x_{\text{CO},0} = 0,819$;

- nhiệt phản ứng $\Delta H_R = -39,4 \text{ kJ/mol}$;
- nhiệt dung riêng trung bình $C_P = 33,9 \text{ (kJ/kmol.}^\circ\text{K)}$.

Cần xác định:

a) độ chuyển hoá của CO ở nhiệt độ 773°K ;

b) sự tăng nhiệt độ.

GIẢI:

a) Xác định độ chuyển hoá U_{CO} tại $T = 773^\circ\text{K}$:

Phương trình cân bằng vật liệu và nhiệt lượng:

$$dn_j = \sum v_{ji} r_i dV_R$$

$$dn_{\text{CO}} = -r dV_R$$

$$dQ_R = dQ_S$$

trong đó: $dQ_R = -\sum r_i \Delta H_R F dz$;

$dQ_S = m_R C_P dT_R$ (nhiệt được tạo thành do dòng đối lưu).

Vậy
$$m_R C_P dT_R = -r \Delta H_R dV_R$$

hoặc

$$n_o C_P dT_R = -r \Delta H_R dV_R \text{ (khi thứ nguyên của } C_P \text{ (kJ/kmol}^\circ\text{K))}$$

Kết hợp phương trình cân bằng vật liệu và nhiệt lượng qua r ta có:

$$r = \frac{dn_{\text{CO}}}{dV_R}$$

$$n_o C_P dT_R = dn_{\text{CO}} \Delta H_R$$

$$\frac{dn_{\text{CO}}}{dT_R} = \frac{n_o C_P}{\Delta H_R}$$

Phương trình trên có các đại lượng n_o , C_P và ΔH_R là hằng số.

Tích phân:

$$\int_{n_{\text{CO},o}}^{n_{\text{CO}}} dn_{\text{CO}} = \frac{n_o C_P}{\Delta H_R} \int_{T_o}^{T_R} dT_R$$

Kết quả:

$$n_{\text{CO}} - n_{\text{CO},o} = \frac{n_o C_P}{\Delta H_R} (T_R - T_o)$$

Tính theo độ chuyển hoá:

$$U_{CO} = \frac{n_{CO,o} - n_{CO}}{n_{CO,o}}, \text{ tức } n_{CO,o} - n_{CO} = n_{CO,o} U_{CO}$$

Vậy
$$n_{CO,o} U_{CO} = -\frac{n_o C_P}{\Delta H_R} (T_R - T_o)$$

Ngoài ra theo đầu bài cho:

$$x_{CO,o} = \frac{n_{CO,o}}{n_o}, \text{ nên } n_{CO,o} = x_{CO,o} \cdot n_o$$

$$U_{CO} = \frac{-C_P}{x_{CO,o} \cdot \Delta H_R} (T_R - T_o)$$

$$U_{CO} = 0,547$$

Ở nhiệt độ phản ứng $773^\circ K$ độ chuyển hoá của CO đạt: 54,7%.

b) Sự tăng nhiệt độ của phản ứng đoạn nhiệt:

Để biết nhiệt độ tăng ở phản ứng đoạn nhiệt chấp nhận $U_{CO} = 1$, tức là $x_{CO} \rightarrow 0$.

Từ công thức đã biết:

$$U_{CO} = -\frac{C_P}{x_{CO,o} \cdot \Delta H_R} (T_R - T_o)$$

Rút ra:

$$\begin{aligned} \Delta T_{do} &= -\frac{x_{CO,o} \cdot \Delta H_R}{C_P} \\ &= -\frac{0,189 \times (-39,4 \cdot 10^3)}{33,9} = 219,3^\circ C \end{aligned}$$

6.1.16. Tính thiết bị tổng hợp metanol

Tháp tổng hợp metanol được chia làm 3 bậc (3 ngăn) ở mỗi ngăn được đổ đầy chất xúc tác, giữa các ngăn có buồng trộn khí lạnh. Tháp làm việc theo nguyên tắc đẳng nhiệt, từng bậc đoạn nhiệt, tức bảo đảm nhiệt độ vào và ra ở mỗi bậc nằm trong giới hạn cho phép (gần với điều kiện đẳng nhiệt). Hệ thống công nghệ được thể hiện ở hình 6.7.

Phương trình phản ứng: $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$

Các số liệu cho:

1/ Năng suất tính theo hỗn hợp phản ứng vào tháp $n = 3890 \text{ kmol/h}$;

2/ Nồng độ của hỗn hợp phản ứng vào tháp (tính theo mol)

$$C_{H_2} = 72\% ; \quad C_{CO} = 13,8\% ; \quad C_{N_2} = 8,8\%$$

$$C_{CH_4} = 4,8\% ; \quad C_{CO_2} = 0,6\% ; \quad C_{CH_3OH} = 0$$

3/ Chiều cao cho phép của mỗi lớp xúc tác 1,8 m;

4/ Nhiệt độ phản ứng tối đa đạt được ở mỗi lớp xúc tác 390°C ;

5/ Khối lượng riêng của lớp xúc tác trong khoảng $1600 \div 1700 \text{ kg/m}^3$;

6/ Đường kính ống chứa xúc tác 0,6 m;

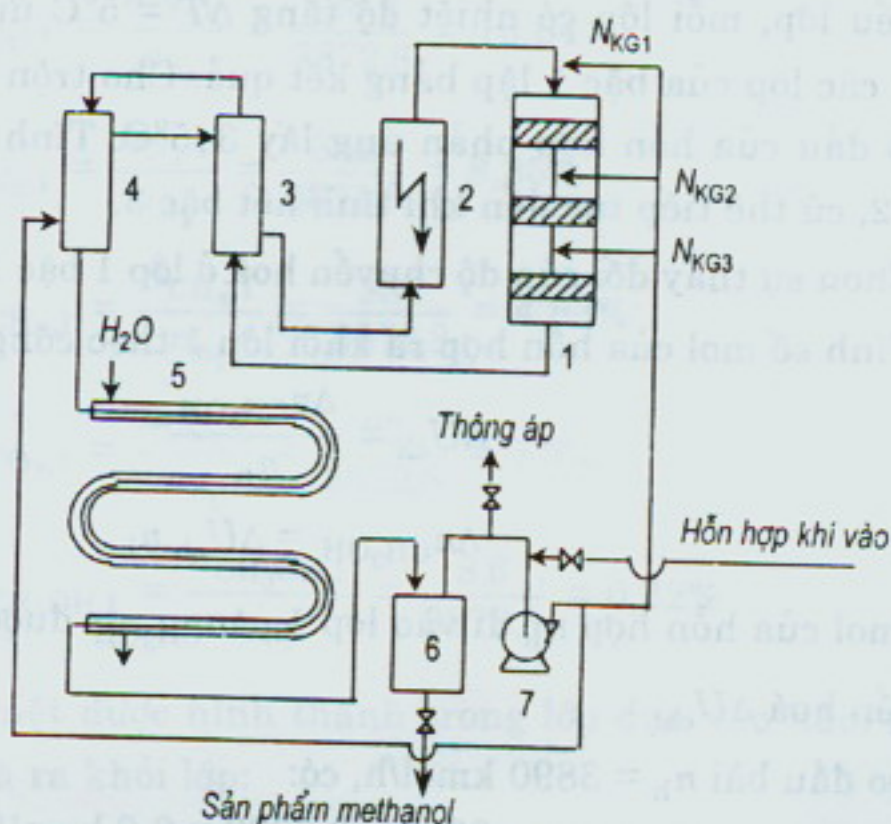
7/ Áp suất làm việc $P = 240 \text{ at}$;

8/ Hỗn hợp khí lạnh được lấy là hỗn hợp phản ứng vào tháp ở nhiệt độ $t_1 = 20^\circ\text{C}$ (có cùng thành phần) để hoà trộn;

9/ Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng ra khỏi lớp xúc tác đạt tối thiểu 380°C .

Từ số liệu đã cho ta có thể tiến hành tính toán tháp tổng hợp metanol bằng cách chia mỗi bậc xúc tác thành nhiều lớp với sự tăng của nhiệt độ $\Delta T = 5^\circ\text{C}$. Mặt khác giả thiết không có khuếch tán dọc trục và không có sự khác biệt lớn của nồng độ theo phương bán kính.

Các bước tính toán cho một lớp xúc tác được thể hiện theo sơ đồ:



Hình 6.7. Sơ đồ hệ thống tổng hợp metanol:

- 1- tháp tổng hợp; 2- thiết bị gia nhiệt; 3, 4- thiết bị trao đổi nhiệt;
5- thiết bị làm lạnh; 6- phân ly CH_3OH ; 7- bơm tuần hoàn

Số mol ra khỏi lớp 1:

$$n_{\text{CH}_3\text{OH},1} = n_{\text{CH}_3\text{OH},0} + \Delta n_{\text{CH}_3\text{OH},0}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{OH},1} = 0 + 8,6 = 8,6 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{H}_2,1} = n_{\text{H}_2,0} + \Delta n_{\text{H}_2,0} = 2801 - 17,2 = 2783,8 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{CO},1} = n_{\text{CO},0} + \Delta n_{\text{CO},0} = 537 - 8,6 = 528,4 \text{ kmol/h}$$

Những cấu tử khác không tham gia phản ứng có:

$$n_{\text{N}_2,1} = n_{\text{N}_2,0} = 342 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{CH}_4,1} = n_{\text{CH}_4,0} = 187 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{CO}_2,1} = n_{\text{CO}_2,0} = 23 \text{ kmol/h}$$

Tổng số mol ra khỏi lớp 1:

$$\begin{aligned} n_{h_1} &= n_{\text{CH}_3\text{OH},1} + n_{\text{H}_2,1} + n_{\text{CO},1} + n_{\text{N}_2,0} + n_{\text{CH}_4,0} + n_{\text{CO}_2,0} \\ &= 3872,8 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

3- Từ số mol tính được ta tính nồng độ (phần mol) các cấu tử:

$$C_{\text{H}_2,1} = \frac{n_{\text{H}_2,1}}{n_{h_1}} = \frac{2783,8}{3872,8} = 71,88\% \text{ mol}$$

$$C_{\text{CO},1} = \frac{n_{\text{CO},1}}{n_{h_1}} = \frac{528,4}{3872,8} = 13,64\%$$

$$C_{\text{N}_2,1} = \frac{n_{\text{N}_2,1}}{n_{h_1}} = \frac{342}{3872,8} = 8,83\%$$

$$C_{\text{CH}_4,1} = \frac{n_{\text{CH}_4,1}}{n_{h_1}} = \frac{187}{3872,8} = 4,83\%$$

$$C_{\text{CO}_2,1} = \frac{n_{\text{CO}_2,1}}{n_{h_1}} = \frac{23}{3872,8} = 0,6\%$$

$$C_{\text{CH}_3\text{OH},1} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH},1}}{n_{h_1}} = \frac{8,6}{3872,8} = 0,22\%$$

Tính lượng nhiệt được hình thành trong lớp dựa vào hàm nhiệt của hỗn hợp khí vào và ra khỏi lớp:

$$\begin{aligned} h_{\text{ch}} &= C_{\text{H}_2} h_{\text{H}_2} + C_{\text{CO}} h_{\text{CO}} + C_{\text{N}_2} h_{\text{N}_2} + \\ &\quad + C_{\text{CH}_4} h_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2} h_{\text{CO}_2} + C_{\text{CH}_3} h_{\text{CH}_3} \end{aligned}$$

Số mol ra khỏi lớp 1:

$$n_{\text{CH}_3\text{OH},1} = n_{\text{CH}_3\text{OH},0} + \Delta n_{\text{CH}_3\text{OH},0}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{OH},1} = 0 + 8,6 = 8,6 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{H}_2,1} = n_{\text{H}_2,0} + \Delta n_{\text{H}_2,0} = 2801 - 17,2 = 2783,8 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{CO},1} = n_{\text{CO},0} + \Delta n_{\text{CO},0} = 537 - 8,6 = 528,4 \text{ kmol/h}$$

Những cấu tử khác không tham gia phản ứng có:

$$n_{\text{N}_2,1} = n_{\text{N}_2,0} = 342 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{CH}_4,1} = n_{\text{CH}_4,0} = 187 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{CO}_2,1} = n_{\text{CO}_2,0} = 23 \text{ kmol/h}$$

Tổng số mol ra khỏi lớp 1:

$$\begin{aligned} n_{h_1} &= n_{\text{CH}_3\text{OH},1} + n_{\text{H}_2,1} + n_{\text{CO},1} + n_{\text{N}_2,0} + n_{\text{CH}_4,0} + n_{\text{CO}_2,0} \\ &= 3872,8 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

3- Từ số mol tính được ta tính nồng độ (phần mol) các cấu tử:

$$C_{\text{H}_2,1} = \frac{n_{\text{H}_2,1}}{n_{h_1}} = \frac{2783,8}{3872,8} = 71,88\% \text{ mol}$$

$$C_{\text{CO},1} = \frac{n_{\text{CO},1}}{n_{h_1}} = \frac{528,4}{3872,8} = 13,64\%$$

$$C_{\text{N}_2,1} = \frac{n_{\text{N}_2,1}}{n_{h_1}} = \frac{342}{3872,8} = 8,35\%$$

$$C_{\text{CH}_4,1} = \frac{n_{\text{CH}_4,1}}{n_{h_1}} = \frac{187}{3872,8} = 4,83\%$$

$$C_{\text{CO}_2,1} = \frac{n_{\text{CO}_2,1}}{n_{h_1}} = \frac{23}{3872,8} = 0,6\%$$

$$C_{\text{CH}_3\text{OH},1} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH},1}}{n_{h_1}} = \frac{8,6}{3872,8} = 0,22\%$$

Tính lượng nhiệt được hình thành trong lớp dựa vào hàm nhiệt của hỗn hợp khí vào và ra khỏi lớp:

$$\begin{aligned} h_{\text{ch}} &= C_{\text{H}_2} h_{\text{H}_2} + C_{\text{CO}} h_{\text{CO}} + C_{\text{N}_2} h_{\text{N}_2} + \\ &\quad + C_{\text{CH}_4} h_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2} h_{\text{CO}_2} + C_{\text{CH}_3} h_{\text{CH}_3} \end{aligned}$$

Xác định hàm nhiệt của từng cấu tử trong hỗn hợp khí theo nhiệt độ và áp suất dựa vào các phương trình tính gần đúng.

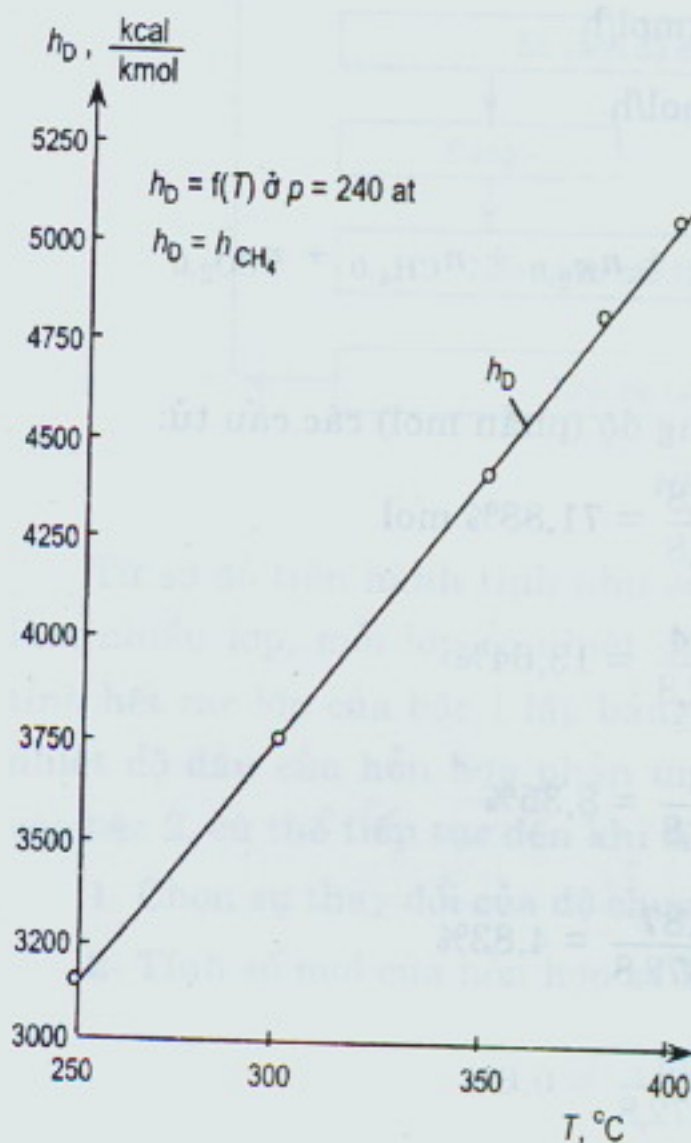
Trong phạm vi nhiệt độ từ $320 + 400^{\circ}\text{C}$ có công thức tính:

$$h_{\text{H}_2} = 7,1.(T - 273); \quad h_{\text{N}_2} = h_{\text{CO}} = 7,25.(T - 473) + 1700$$

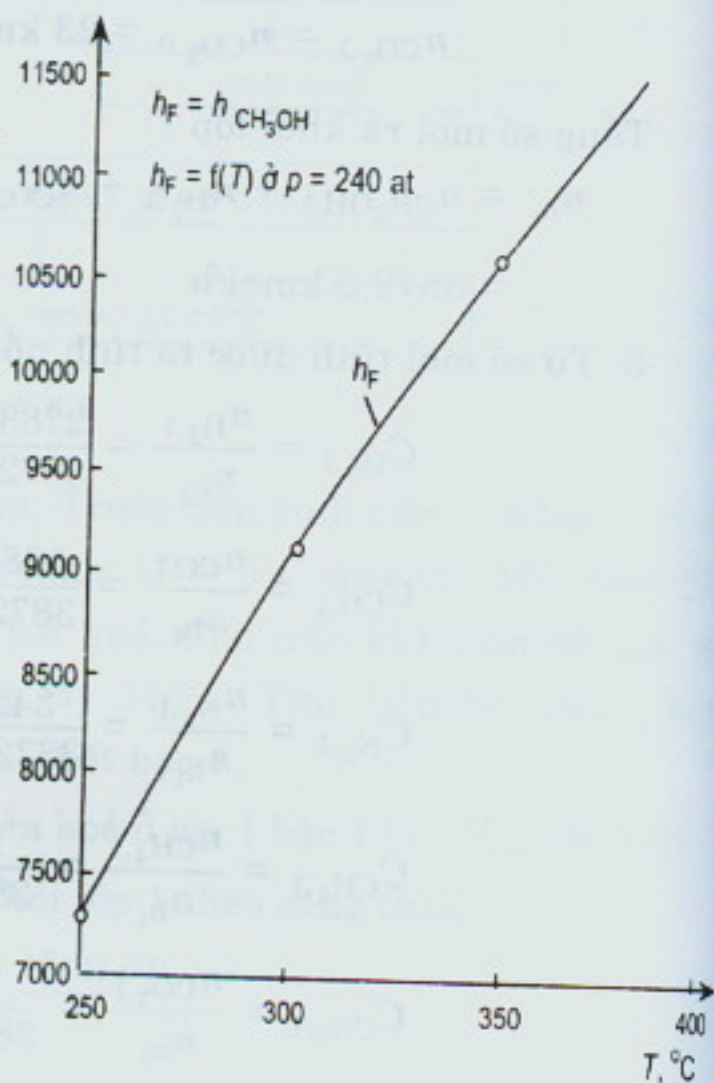
$$h_{\text{CO}_2} = 13,4.(T - 473) + 4050$$

Thứ nguyên của hàm nhiệt trong các công thức là kcal/kmol.

Hàm nhiệt của metan và metanol được tính theo đồ thị hình 6.9 và 6.10.



Hình 6.9. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hàm nhiệt



Hình 6.10. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hàm nhiệt

Entropi của hỗn hợp được tính:

$$\begin{aligned} h_{\text{ch}} &= 0,7188 \times 2485 + 0,1364 \times 2788 + 0,0805 \times 2788 + \\ &\quad + 0,0483 \times 4420 + 0,006 \times 6060 + 0,0022 \times 10670 \\ &= 2687,5 \text{ kcal/kmol} \end{aligned}$$

Tổng hàm nhiệt của hỗn hợp phản ứng khi vào thiết bị: 2630 kcal/kmol.

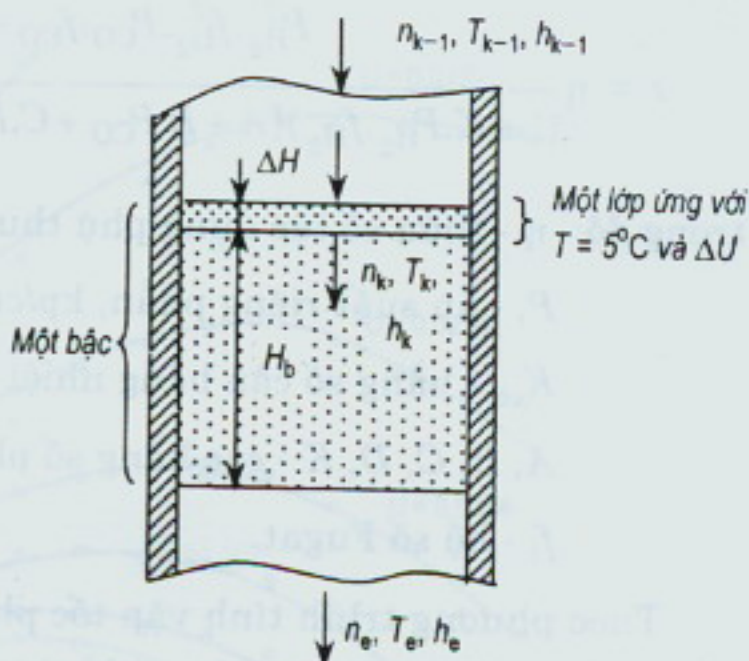
Để tính nhiệt lượng sản sinh trong một lớp, khi nhiệt độ tăng 5°C và độ chuyển hoá ΔU . Coi quá trình xảy ra trong lớp là đoạn nhiệt (hình 6.11).

Hình 6.11. Biểu diễn lớp

trong một bậc

k - chỉ số lớp k trong bậc;

e - ra khỏi bậc.



Lượng nhiệt tạo ra trong một lớp:

$$\Delta Q = n_{k-1} \cdot (h_k - h_{k-1})$$

Cụ thể ở lớp 1 của bậc 1 có:

$$\begin{aligned} \Delta Q_1 &= n_o \cdot (h_{chl} - h_{cho}) = 3890 \times (2687,5 - 2630) \\ &= 223500 \text{ kcal/kmol} \end{aligned}$$

Tính độ chuyển hoá trong lớp 1 ứng với lượng nhiệt ΔQ_1 :

$$\Delta U_1 = \frac{\Delta Q_1}{n_o(-\Delta H_R)} = \frac{n_o(h_{chl} - h_{cho})}{n_o(-\Delta H_R)} = \frac{h_{chl} - h_{cho}}{-\Delta H_R}$$

Coi nhiệt phản ứng $\Delta H_R = 26300$ kcal/kmol không đổi trong toàn lớp.

Vậy:

$$\Delta U_1 = \frac{2687,5 - 2630}{26300} = 0,00218$$

Giá trị ΔU_1 tính được xấp xỉ bằng ΔU chọn, nên quá trình tính toán có thể tiếp tục, còn nếu không phù hợp ta cần chọn lại ΔU và tính lại như đã làm.

Tính chiều cao của lớp ΔH . Trước hết tính tải $\Delta \tau$ của xúc tác:

$$\Delta\tau = \frac{\Delta U}{r_m} \text{ [kg xúc tác.h/kmol]}$$

với r_m là vận tốc phản ứng trung bình trong lớp.

Phương trình phản ứng của quá trình tổng hợp metanol theo Pasquon và Dente:

$$r = \eta \frac{P_{H_2}^2 \cdot f_{H_2}^2 \cdot P_{CO} \cdot f_{CO} - \frac{P_{CH_3OH} \cdot f_{CH_3OH}}{K_{cb}}}{(1 + K \cdot P_{H_2} \cdot f_{H_2})(A + B \cdot P_{CO} + C \cdot P_{H_2}^{1/2} \cdot f_{H_2}^{1/2} + D \cdot P_{CH_3OH} \cdot f_{CH_3OH})^3}$$

trong đó: η - thừa số tác dụng phụ thuộc vào nhiệt độ;

P_i - áp suất riêng phần, kp/cm²;

K_{cb} - hằng số cân bằng nhiệt động;

A, B, C, D, K - các hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ;

f_i - hệ số Fugat.

Theo phương trình tính vận tốc phản ứng đã nêu, kết hợp với thực tế sản xuất người ta đã xây dựng đồ thị quan hệ $r = f(T, U)$ (hình 6.12) với áp suất làm việc $P = 240$ at. Vận tốc phản ứng trung bình được tính theo nhiệt độ trung bình:

$$T_m = \frac{T_K + T_{K-1}}{2}$$

Vậy vận tốc phản ứng trung bình trong lớp 1 ở $T_m = 347,5^\circ\text{K}$ là:

$$r_m = 0,0565 \left[\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kg xúc tác.h}} \right]$$

Tải của lượng xúc tác:

$$\Delta\tau_1 = \frac{0,00218}{0,0565} = 0,03858 \text{ kg xúc tác.h/kmol}$$

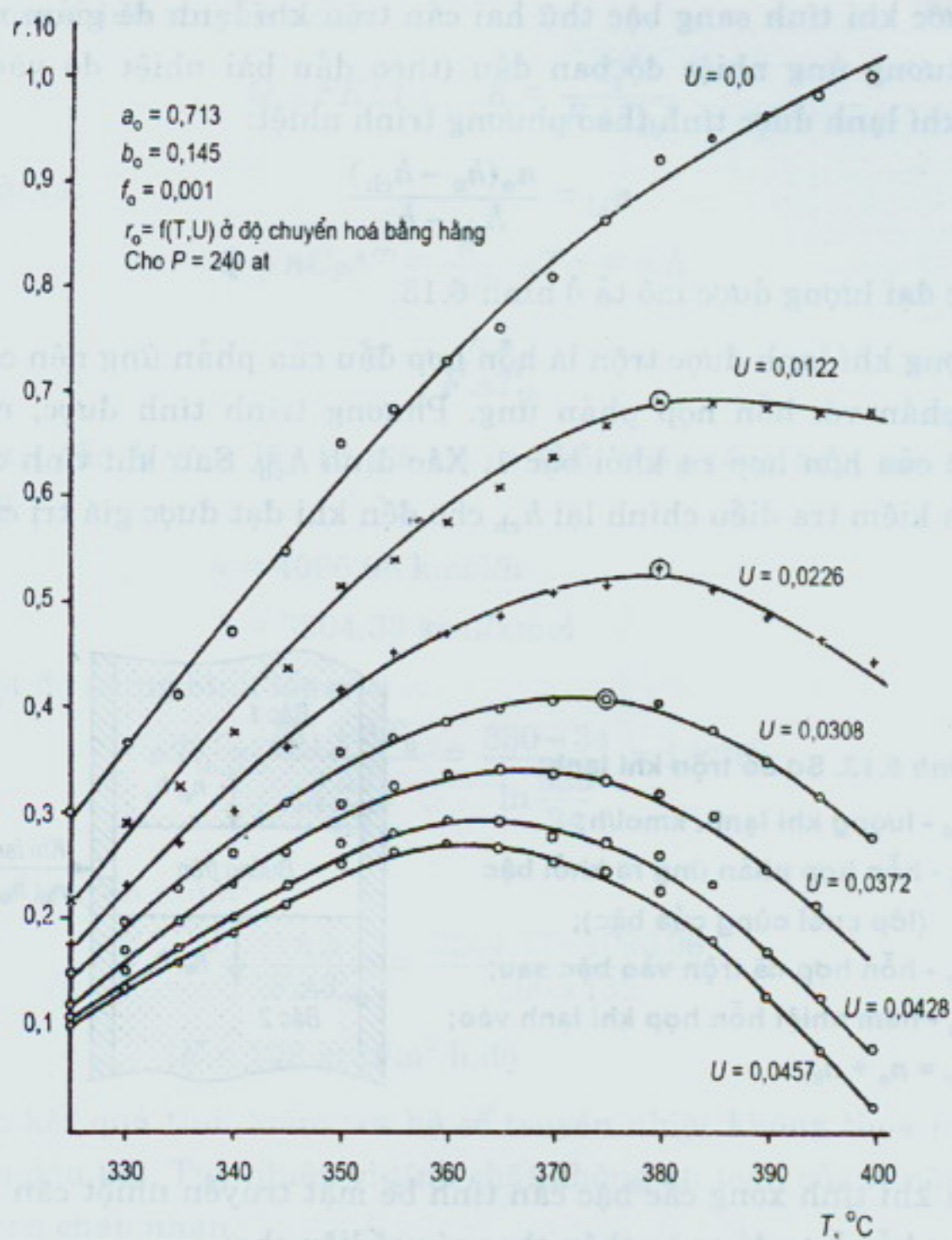
Từ đó tính được lượng hỗn hợp khí trung bình trong lớp:

$$n_m = \frac{n_K - n_{K-1}}{2} = \frac{3872,8 + 3890}{2} = 3881,4 \text{ kmol/h}$$

và lượng xúc tác chứa trong lớp:

$$\Delta m_{xt.K} = \Delta\tau_K \cdot n_m = 0,03858 \times 3881,4 = 149,744 \text{ kg}$$

Chiều cao lớp dựa vào đường kính và khối lượng riêng:



Hình 6.12. Vận tốc phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ và độ chuyển hoá

$$\Delta H_K = \frac{\Delta m_{xt,K}}{F \cdot \rho_{xt}}, \quad F = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi \cdot 0,6^2}{4} = 0,283 \text{ m}^2$$

$$\Delta H_1 = \frac{149,744}{0,283 \times 1650} = 0,3206 \text{ m}$$

Sau khi tính xong lớp thứ nhất, tiến hành tính cho lớp thứ 2 và đến hết bậc. Ở lớp cuối cùng, nếu vượt quá chiều cao đã cho, có thể giảm ΔT để đạt chiều cao của lớp theo yêu cầu. Ngoài ra, tiêu chuẩn thứ hai là nhiệt độ cũng cần phải bảo đảm. Nếu nhiệt độ không đạt theo yêu cầu (đầu bài) thì phải thay đổi nhiệt độ vào của bậc.

Trước khi tính sang bậc thứ hai cần trộn khí lạnh để giảm nhiệt độ xuống tương ứng nhiệt độ ban đầu (theo đầu bài nhiệt độ vào thấp). Lượng khí lạnh được tính theo phương trình nhiệt:

$$n_{kl} = \frac{n_e(h_e - h_{ch})}{h_{ch} - h_o}$$

Các đại lượng được mô tả ở hình 6.13.

Lượng khí lạnh được trộn là hỗn hợp đầu của phản ứng nên có chung thành phần với hỗn hợp phản ứng. Phương trình tính được, nếu biết nồng độ của hỗn hợp ra khỏi bậc 1. Xác định h_{ch} . Sau khi tính được n_{kl} cần tính kiểm tra điều chỉnh lại h_{ch} cho đến khi đạt được giá trị của $n_{kl} = \text{const.}$

Hình 6.13. Sơ đồ trộn khí lạnh:

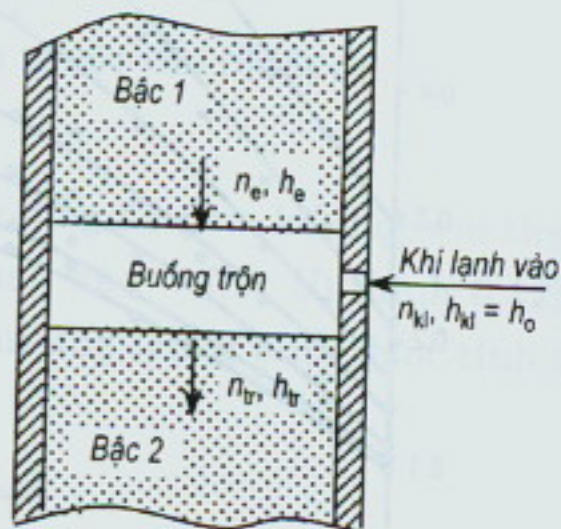
n_{kl} - lượng khí lạnh, kmol/h;

n_e - hỗn hợp phản ứng ra khỏi bậc
(lớp cuối cùng của bậc);

n_{tr} - hỗn hợp đã trộn vào bậc sau;

h_o - hàm nhiệt hỗn hợp khí lạnh vào;

$$n_{tr} = n_e + n_{kl}$$



Sau khi tính xong các bậc cần tính bề mặt truyền nhiệt cần thiết để làm nóng hỗn hợp đầu vào thấp theo các số liệu cho:

1) Phía lưu thể lạnh:

Hỗn hợp khí lạnh vào: $T = 20^\circ\text{C}$

Hỗn hợp khí lạnh ra: $T = 350^\circ\text{C}$

2) Phía lưu thể nóng:

Sản phẩm khí nóng vào: $T = 384^\circ\text{C}$

Sản phẩm khí nóng ra: $T = 350^\circ\text{C}$

3) Bề mặt truyền nhiệt cho $F = 500 \text{ m}^2$.

4) Hệ số truyền nhiệt trong khoảng $200 \div 300 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{độ}$.

Phương trình truyền nhiệt:

$$Q = FK\Delta T_{tb}, \quad K = \frac{Q}{F \cdot \Delta T_{tb}}$$

Ngoài ra:

$$Q = nC_p\Delta T = \frac{h}{\Delta T} \cdot \Delta T \cdot n = n \cdot h$$

Vậy:

$$K = \frac{h \cdot n}{F \cdot \Delta T_{tb}}$$

Giá trị của h và n lấy từ giá trị ra khỏi tháp tổng hợp, tức ra khỏi bậc thứ 3:

$$n = 4096,96 \text{ kmol/h}$$

$$h = 3204,33 \text{ kcal/kmol}$$

Nhiệt độ trung bình logarit:

$$\Delta T_{tb} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_b}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_b}} = \frac{330 - 34}{\ln \frac{330}{34}} = 132^\circ\text{C}$$

Hệ số truyền nhiệt:

$$K = \frac{h \cdot n}{F \cdot \Delta T_{tb}} = \frac{3204,33 \times 4096,96}{500 \times 132}$$

$$K = 198 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{độ}$$

Theo kết quả tính kiểm tra hệ số truyền nhiệt không thoả mãn với điều kiện đầu bài. Tuy nhiên vì tính chất không an toàn của K nên trong thực tế vẫn chấp nhận.

Kết quả tính toán của từng lớp trong từng bậc được tổng hợp trong các bảng. Bảng 6.6 cho các lớp trong bậc 1, bảng 6.7 cho các lớp trong bậc 2 và bảng 6.8 cho các lớp trong bậc 3.

Lượng khí lạnh không tính cụ thể, song có thể biết được bằng cách lấy lượng hỗn hợp khí vào bậc sau trừ cho lượng hỗn hợp khí ra khỏi bậc trước.

Ví dụ tính cho tháp tổng hợp metanol với ba ngăn. Trong thực tế sản xuất số ngăn (bậc) của tháp còn nhiều hơn. Mặt khác tăng hiệu suất của tháp khi tăng chiều cao từng bậc. Tuy nhiên khi chiều cao tăng sẽ ảnh hưởng đến chế độ thuỷ động và các điều kiện khác.

Bảng 6.6. Kết quả tính cho bậc 1

T	$^{\circ}\text{C}$	345	350	355	360	365	370	375	377,5
$\dot{n}_{\text{H}_2}$	kmol/h	2801	2783,8	2767,92	2751,32	2735,2	2718,4	2702,64	2693,38
$\dot{n}_{\text{CO}}$	kmol/h	537	528,4	520,46	512,16	504,1	495,7	486,32	482,69
$\dot{n}_{\text{H}_2}$	kmol/h	342	342	342	342	342	342	342	342
$\dot{n}_{\text{CH}_4}$	kmol/h	187	187	187	187	187	187	187	187
$\dot{n}_{\text{CO}_2}$	kmol/h	23	23	23	23	23	23	32	23
$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}$	kmol/h	0	8,6	16,54	24,84	32,9	41,3	49,68	54,31
$\dot{n}_{\text{ges}}$	kmol/h	3890	3872,8	3856,9	3840,3	3824,2	3807,4	3791,6	3782,38
C_{H_2}	mol-%	72,0	71,88	71,76	71,64	71,52	71,4	71,28	71,21
C_{CO}	mol-%	13,8	13,64	13,49	13,34	13,18	13,02	12,85	12,76
C_{N_2}	mol-%	8,8	8,85	8,87	8,9	8,94	8,98	9,02	9,04
C_{CH_4}	mol-%	4,8	4,83	4,85	4,87	4,89	4,91	4,93	4,94
C_{CO_2}	mol-%	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,61	0,61
$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$	mol-%	0,0	0,22	0,43	0,65	0,86	1,08	1,31	1,44
U_{ch}	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kmol}}$		0,0022	0,00205	0,00215	0,0021	0,0022	0,0022	0,00122
h_{ges}	$\frac{\text{kcal}}{\text{kmol}}$	2630	2687,5	2740,4	2796,6	2851,7	2910	2967,7	2999,9
Δh	$\frac{\text{kcal}}{\text{kmol}}$		57,5	52,9	56,2	55,1	58,3	57,7	32,2
U_{T}	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kmol}}$		0,00218	0,00201	0,00214	0,002095	0,002217	0,002194	0,001224
ΣU_i	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kmol}}$		0,00218	0,00419	0,00633	0,008425	0,010642	0,012836	0,01406
r_m	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kg}_{\text{kontokt}} \cdot \text{h}}$		0,0565	0,0615	0,064	0,066	0,0568	0,066	0,0658
$\Delta \tau$	$\frac{\text{kg}_{\text{kontokt}} \cdot \text{h}}{\text{kmol}}$		0,03858	0,03268	0,03344	0,0317	0,03319	0,03324	0,01860
$\dot{n}_m$	kmol/h		3881,4	3869,8	3848,6	3832,2	3815,8	3799,8	3786,9
Δm_{xt}	kg		149,74	126,3	128,7	121,48	126,64	126,30	70,44
ΔH	m		0,3206	0,2704	0,2756	0,2601	0,2712	0,2704	0,1508
ΣH	m		0,3206	0,591	0,8666	1,1267	1,3979	1,6683	1,8191

Bảng 6.7. Kết quả tính cho bậc 2

T	$^{\circ}\text{C}$	350	355	360	365	370	372,5
$\dot{n}_{\text{H}_2}$	kmol/h	2934,96	2916,96	2898,42	2879,64	2860,96	2851,66
$\dot{n}_{\text{CO}}$	kmol/h	520,11	520,11	510,84	501,45	492,11	487,46
$\dot{n}_{\text{H}_2}$	kmol/h	371,5	371,5	371,5	371,5	371,5	371,5
$\dot{n}_{\text{CH}_4}$	kmol/h	203,1	203,1	203,1	203,1	203,1	203,1
$\dot{n}_{\text{CO}_2}$	kmol/h	25	25	25	25	25	25
$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}$	kmol/h	54,31	63,12	72,39	81,78	90,99	95,64
$\dot{n}_{\text{ges}}$	kmol/h	4099,8	4099,8	4081,3	4062,5	4043,7	4033,4
C_{H_2}	mol-%	71,15	71,15	71,02	70,88	70,75	70,70
C_{CO}	mol-%	12,69	12,69	12,52	12,34	12,17	12,09
C_{N_2}	mol-%	9,06	9,06	9,1	9,14	9,19	9,21
C_{CH_4}	mol-%	4,95	4,95	4,98	5,00	5,02	5,04
C_{CO_2}	mol-%	0,61	0,61	0,61	0,62	0,62	0,62
$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$	mol-%	1,54	1,54	1,77	2,01	2,25	2,37
U_{ch}	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kmol}}$		0,00214	0,00226	0,0023	0,0023	0,00115
h_{ges}	$\frac{\text{k cal}}{\text{kmol}}$	2776,5	2832,4	2892,0	2951,9	3012,4	3042,1
Δh	$\frac{\text{kcal}}{\text{kmol}}$		55,9	59,6	59,9	60,5	29,6
U_{T}	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kmol}}$		0,002125	0,002266	0,002278	0,0023	0,00112
ΣU_i	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kmol}}$		0,016185	0,018451	0,020729	0,023029	0,024155
r_{m}	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kg}_{\text{kontokt}} \cdot \text{h}}$		0,0503	0,0505	0,0503	0,0500	0,495
$\Delta \tau$	$\frac{\text{kg}_{\text{kontokt}} \cdot \text{h}}{\text{kmol}}$		0,04225	0,04487	0,04529	0,046	0,02275
$\dot{n}_{\text{m}}$	kmol/h		4108,6	4090,6	4071,9	4053,1	4038,6
Δm_{xt}	kg		173,59	183,545	184,46	186,44	91,88
ΔH	cm		37,17	39,303	39,49	39,93	19,674
ΣH	cm		37,17	76,473	115,972	155,89	175,56

Bảng 6.8. Kết quả tính cho bậc 3

T	$^{\circ}\text{C}$	365	370	375	380	384
$\dot{n}_{\text{H}_2}$	kmol/h	2923,66	2905,47	2887,196	2868,92	2853,6
$\dot{n}_{\text{CO}}$	kmol/h	501,26	492,16	483,028	473,89	466,23
$\dot{n}_{\text{H}_2}$	kmol/h	380,3	380,3	380,3	380,3	380,3
$\dot{n}_{\text{CH}_4}$	kmol/h	207,9	207,9	207,9	207,9	207,9
$\dot{n}_{\text{CO}_2}$	kmol/h	25,6	25,6	25,6	25,6	25,6
$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}$	kmol/h	95,64	104,73	111,87	121,01	128,67
$\dot{n}_{\text{ges}}$	kmol/h	4134,36	4116,17	4097,896	4077,62	4062,3
C_{H_2}	mol-%	70,71	70,58	70,45	70,35	70,24
C_{CO}	mol-%	12,12	11,95	11,78	11,62	11,47
C_{N_2}	mol-%	9,19	9,23	9,28	9,32	9,36
C_{CH_4}	mol-%	5,02	5,05	5,07	5,09	5,11
C_{CO_2}	mol-%	0,619	0,621	0,624	0,627	0,63
$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$	mol-%	2,31	2,54	2,77	2,96	3,16
U_{ch}	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kmol}}$		0,0022	0,0022	0,00223	0,00188
h_{ges}	$\frac{\text{kcal}}{\text{kmol}}$	2971,97	3036,62	3095,31	3154,41	3204,33
Δh	$\frac{\text{kcal}}{\text{kmol}}$		58,64	58,69	59,09	49,91
U_{T}	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kmol}}$		0,0022	0,00223	0,00224	0,00189
ΣU_i	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kmol}}$		0,0263	0,0286	0,0308	0,0327
r_{m}	$\frac{\text{kmol CH}_3\text{OH}}{\text{kg}_{\text{kontokt}} \cdot \text{h}}$		0,0455	0,044	0,041	0,0355
$\Delta \tau$	$\frac{\text{kg}_{\text{kontokt}} \cdot \text{h}}{\text{kmol}}$		0,0487	0,0507	0,0548	0,0532
$\dot{n}_{\text{m}}$	kmol/h		4125,26	4107,03	4087,75	4069,96
Δm_{xt}	kg		201,27	208,22	224,008	216,64
ΔH	cm		43,103	44,592	47,97	46,39
ΣH	cm		43,103	87,695	135,667	182,062

6.2. BÀI TẬP

6.2.1. Phản ứng clo hoá metan là phản ứng trong pha khí đồng thể ở nhiệt độ 373°K như sau:



Biết phần mol của các cấu tử ở hỗn hợp vào và ra:

$$x_{\text{CH}_4,0} = 0,792$$

$$x_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 0,0564$$

$$x_{\text{Cl}_2,0} = 0,198$$

$$x_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0,0420$$

$$x_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0,002$$

$$x_{\text{CHCl}_3} = 0,0168$$

$$x_{\text{CCl}_4} = 0,0048$$

a) Bao nhiêu phản ứng không phụ thuộc vào quan hệ tỷ lượng?

b) Sai số phần mol của hỗn hợp ra khỏi thiết bị là bao nhiêu?

c) Độ chuyển hoá của metan?

d) Lượng metan cần thiết để sản xuất 5 kt/năm metylenclorua, nếu sau khi tách sản phẩm của phản ứng và trộn với khí lạnh gồm: ($x_{\text{CH}_4} = 0,8$, $x_{\text{Cl}_2} = 0,2$).

e) Lượng axit muối, metylclorua, cloroform và cacbon tetraclo xuất hiện là bao nhiêu theo câu d để sản xuất 5 kt/năm metylenclorua.

ĐÁP SỐ:

a) Bốn phản ứng.

b) Sai số của phần mol

Phần mol

$$\xi_1 = 0,1100$$

$$x_{\text{Cl}_2} = 0$$

$$\xi_2 = 0,0616$$

$$x_{\text{HCl}} = 0,198$$

$$\xi_3 = 0,0216$$

$$x_{\text{CH}_4} = 0,682$$

$$\xi_4 = 0,0048$$

$$c) U_{CH_4} = \frac{x_{CH_4,0} - x_{CH_4}}{x_{CH_4,0}} = 0,139$$

d) Sản xuất 5 kt/năm metylenclorua cần 2597 t metan.

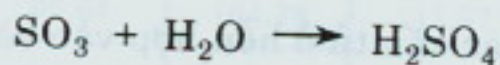
e) 3596 t metylclorua (CH_3Cl)

2952 t cloroform ($CHCl_3$)

1087 t cacbon tetraclo (CCl_4)

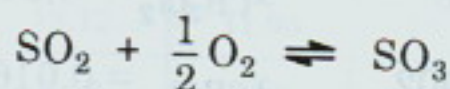
10625 t axit muối.

6.2.2. Phương trình phản ứng của axit sunfuric:



Dùng xúc tác vanadi oxyt, ở nhiệt độ $773^\circ K$.

Phản ứng tạo SO_3 :



Phản ứng tạo SO_2 từ pyrit (FeS_2):



Đốt cháy pyrit trong lò với lượng dư không khí, để khí cháy sau khi làm sạch (tách bụi) để chuyển thành SO_2 .

Giả thiết chuyển hoá hoàn toàn ở tất cả các phản ứng và có hiệu suất cực đại.

a) Tính thành phần (x_j) của hỗn hợp khí ở lò đốt pyrit nếu lượng không khí vào không dư?

b) Lượng khí thừa là bao nhiêu, để có quan hệ: $n_{SO_2} : n_{O_2} = 2 : 1$ trong khí cháy. Thành phần mol trong khí cháy (x_{O_2} , x_{SO_2} , x_{tro})?

c) Để đạt được độ chuyển hoá hoàn toàn quan hệ mol cần có là $n_{SO_2} : n_{O_2} = 2 : 3$ trong khí cháy. Lượng khí thừa cần thiết để đạt được điều đó và phần mol được đo trong quá trình trước và sau lò đốt.

d) Lượng pyrit để sản xuất 100 kilôtấn axit sunfuric.

ĐÁP SỐ:

a) $x_{N_2} = 0,838$

$x_{SO_2} = 0,162$

b) Lò đốt làm việc với lượng thừa của không khí 0,364 lần:

$$x_{N_2} = 0,0584$$

$$x_{SO_2} = 0,1169$$

$$x_{trơ} = 0,8247$$

c) Lò đốt làm việc với lượng không khí thừa 1,09 lần

$$\text{vào: } x_{O_{2,0}} = 0,113$$

$$\text{ra: } x_{O_2} = 0,078$$

$$x_{SO_{2,0}} = 0,075$$

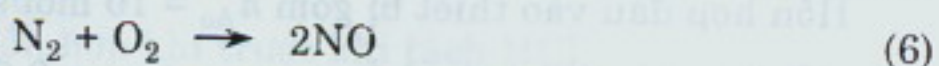
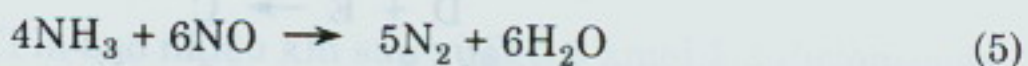
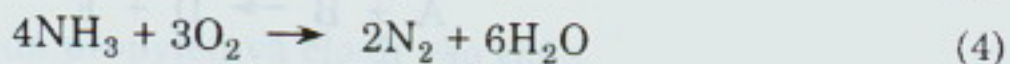
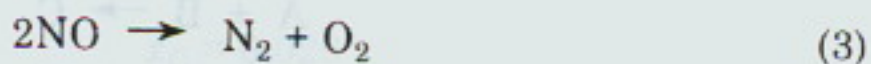
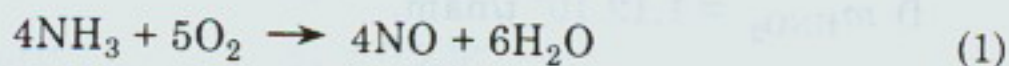
$$x_{SO_2} = 0$$

$$x_{trơ} = 0,812$$

$$x_{trơ} = 0,844$$

d) Lượng pyrit cần: 61174 t

6.2.3. Để sản xuất các liên kết nitơ vô cơ và hữu cơ (như các chất màu, chất thơm...) người ta dùng axit nitric. Axit nitric được oxy hoá xúc tác platin radi của NH_3 (đốt cháy amoniac), làm việc ở nhiệt độ $873^\circ C$ và áp suất thường. Xúc tác được đan thành lưới với đường kính sợi 0,05 mm để bảo đảm thời gian tiếp xúc là ngắn nhất (khoảng 10^{-3} s). Các phản ứng xảy ra:



Hỗn hợp phản ứng vào tháp có thành phần:

$$x_{NH_{3,0}} = 0,2$$

$$x_{H_2O,0} = 0,05$$

$$x_{O_{2,0}} = 0,35$$

$$x_{N_{2,0}} = 0,05$$

$$x_{NO,0} = 0,03$$

$$x_{NO_{2,0}} = 0,02$$

Phần còn lại thuộc khí trơ.

Hỗn hợp khí ra:

$$x_{NH_3} = 0,086 ; \quad x_{NO_2} = 0,1075 ; \quad x_{N_2} = 0,064$$

a) Số phản ứng không phụ thuộc tỷ lệ lượng cần sửa đổi theo phương trình tỷ lệ lượng.

b) Tính biến phản ứng $\xi = \frac{\Delta\lambda}{\Sigma n_{i0}}$.

c) Phần mol chưa biết trong hỗn hợp khí ra cần xác định.

d) Tính lượng nitơ oxyt ($\text{NO} + \text{NO}_2$) chuyển đổi tạo thành nitơ dioxyt trong thiết bị.

e) Hiệu suất của nitơ dioxyt (ứng điểm d) theo amoniac.

f) Năng suất sản phẩm trong năm (ứng 8000 h) tính theo axit nitric.

ĐÁP SỐ:

a) $r = 3$ (1, 2, 3).

b) $\xi_1 = 0,029$; $\xi_2 = 0,043$; $\xi_3 = 0,013$.

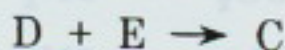
c) $x_{\text{NO}} = 0,032$; $x_{\text{O}_2} = 0,117$; $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,228$; $x_{\text{trơ}} = 0,304$.

d) $m_{\text{NO}_2} = 2,83 \text{ kg/s}$.

e) $A_{\text{NO}_2} = 183\%$ tính theo amoniac.

f) $m_{\text{HNO}_3} = 1,12 \cdot 10^5 \text{ t/năm}$.

6.2.4. Trong thiết bị liên tục xảy ra phản ứng:



Hỗn hợp đầu vào thiết bị gồm $n_{\text{Ao}} = 10 \text{ mol/s}$; $n_{\text{Bo}} = 12 \text{ mol/s}$.

Hỗn hợp ra có thành phần $x_{\text{B}} + x_{\text{C}} + x_{\text{D}} = 0,67$ và tỷ số $x_{\text{D}} / x_{\text{C}} = 0,21$.

a) Phản ứng nào nêu trên không phụ thuộc vào phương trình tỷ lệ lượng?

b) Phần mol của hỗn hợp ra khỏi thiết bị?

c) Năng suất tính theo C trong năm (làm việc 8000 h). Cho $M_e = 170 \text{ kg/kmol}$.

d) Độ chuyển hoá của cấu tử A.

ĐÁP SỐ:

a) Hai phản ứng không phụ thuộc vào phương trình tỷ lệ lượng.

b) $x_A = 0,2820$

$x_B = 0,3937$

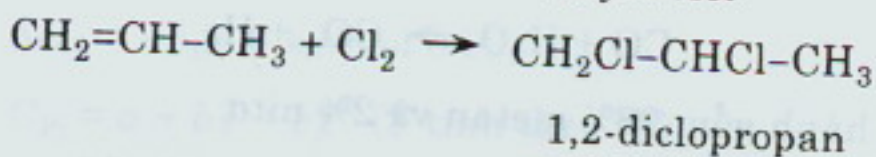
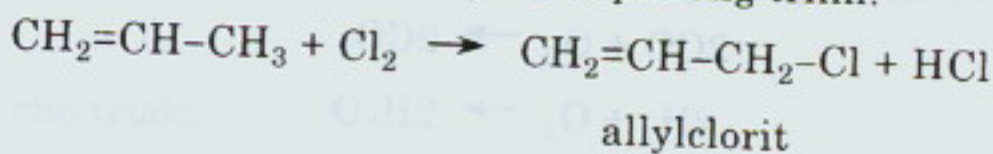
$x_C = 0,2283$

$x_D = x_E = 0,0479$

c) Năng suất 87690 t/năm.

d) $U_A = \frac{\xi}{x_{A0}} = 0,4948.$

6.2.5. Allylclorit và 1,2-diclopropan được sản xuất qua clo hoá propylen và clo trong thiết bị làm việc liên tục theo phương trình:



Dòng khí ra khỏi thiết bị được tách khí HCl, còn lại hỗn hợp gồm các thành phần:

Propylen	$x_P = 0,709$
Allylclorit	$x_A = 0,236$
1,2-diclopropan	$x_D = 0,035$
Clo	$x_C = 0,020$

a) Quan hệ mol của propylen và clo đi vào tháp.

b) Lượng khí HCl là bao nhiêu khi sản xuất 2,5 kmol 1,2-diclopropan.

c) Thành phần của hỗn hợp khí trước khi tách HCl.

ĐÁP SỐ:

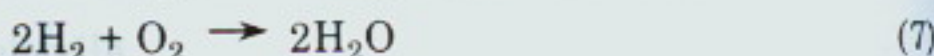
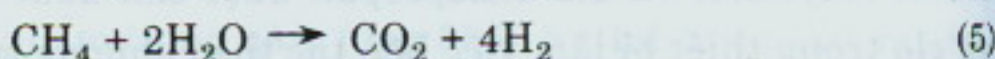
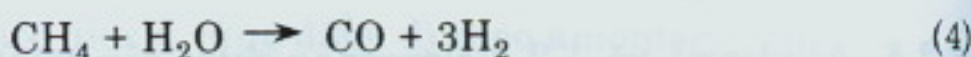
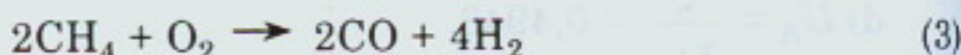
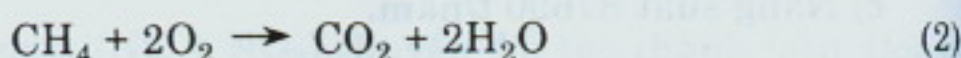
a) Quan hệ mol của hỗn hợp lúc đầu: $n_{P0} : n_{Cl_{2,0}} = 1 : 0,297.$

b) Lượng HCl được tách 16,87 kmol.

c)

Propylen	$x_P = 0,5789$
Allylclorit	$x_A = 0,1909$
1,2-diclopropan	$x_D = 0,0283$
Clo	$x_C = 0,0162$
HCl	$x_H = 0,1909$

6.2.6. Tách khí từ dầu mỏ qua xúc tác được thực hiện theo nhiều phương pháp. Quá trình tiến hành trong thiết bị không có bổ sung nhiệt, ở nhiệt độ 1123°K và áp suất 1,3 bar. Khí đồng hành, hơi nước và oxy theo tỷ lệ 1 : 1 : 0,6 trong hỗn hợp. Các phản ứng xảy ra:



Khí đồng hành gồm 98% metan và 2% nitơ.

a) Số phản ứng không phụ thuộc phương trình tỷ lượng.

b) Thành phần hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị, nếu toàn bộ oxy được sử dụng và có áp suất riêng phần:

$$p_{\text{CH}_4} = 0,0052 \text{ bar} \quad \text{và} \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2561 \text{ bar}$$

c) Đến độ chuyển hoá nào thì metan được dùng?

ĐÁP SỐ:

a) Ba phản ứng không phụ thuộc vào phương trình tỷ lượng 1, 3 và 8.

b) Thành phần của hỗn hợp khí:

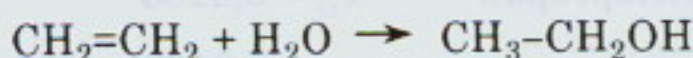
$$x_{\text{CH}_4} = 0,004 \quad x_{\text{O}_2} = 0 \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,197 \quad x_{\text{CO}} = 0,127;$$

$$x_{\text{CO}_2} = 0,118 \quad x_{\text{H}_2} = 0,549 \quad x_{\text{trơ}} = 0,005.$$

c) Độ chuyển hoá của metan:

$$U_{\text{CH}_4} = \frac{\xi_1 + 2\xi_2}{x_{\text{CH}_4} + \xi_1 + 2\xi_2} = 0,99$$

6.2.7. Qua xúc tác axit nước kết hợp với etylen tạo thành cồn etyl. Phương trình phản ứng:



xảy ra ở 600°K và áp suất 50 bar.

Để phản ứng tiến hành tốt, cần lượng etanol trong hỗn hợp khí có giá trị lớn.

a) Xác định hằng số cân bằng theo điều kiện $\sum v_i C_{Pi} = f(T)$.

b) Độ chuyển hoá ở điều kiện cân bằng của phản ứng, nếu thành phần mol của hơi nước và etylen như nhau.

c) Xác định quan hệ tỷ số giữa etylen và hơi nước để đạt được sản phẩm etanol lớn nhất (cho mọi trường hợp đạt được độ chuyển hoá cân bằng).

d) Sự thay đổi trạng thái cân bằng theo áp suất và nhiệt độ như thế nào?

Số liệu cho trước:

$$\Delta H_R = 45,900 \text{ kJ/mol ở } 298^\circ\text{K}$$

$$C_{Pj} = a + bT + cT^2 \text{ (T tính theo } ^\circ\text{K)}$$

Cấu tử	Entropi ở điều kiện tiêu chuẩn J/mol.độ	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
Etanol	219,69	14,98	20,9	71,137
Etylen	156,01	11,33	21,1	-37,934
Hơi nước	188,86	30,381	9,622	1,185

ĐÁP SỐ:

a) $K_P(T) = 4,83 \cdot 10^{-6}$

b) $U_{C_2H_4}^* = U_{H_2O}^* = 0,012$

c) $\frac{V_{H_2O}}{V_{C_2H_4}} = 1.$

6.2.8. Axit muối được sản xuất từ clo và hơi nước, bằng cách đốt cháy clo và hơi nước ở nhiệt độ 1073°K . Sau đó làm lạnh đến 333°K .

a) Dự đoán xem, phản ứng HCl ở 1073°K có phải là phản ứng cân bằng?

b) Tính lượng nước làm lạnh sau phản ứng, nếu nước làm lạnh ban đầu có nhiệt độ 293°K và lúc cuối 343°K ; hỗn hợp phản ứng được làm lạnh đến nhiệt độ 298°K . Lượng HCl là $m_{\text{HCl}} = 0,365 \text{ kg/s}$.

Các số liệu cho tổng hợp ở bảng sau:

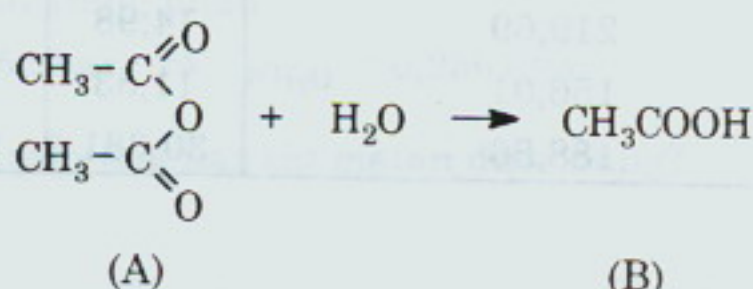
Các đại lượng	HCl	H ₂	Cl ₂	
ΔH_B (kJ/mol)	-92,365	0	0	
ΔS_B (J/mol.độ)	186,824	130,68	223,12	
C_P (273 ÷ 373°K) (J/mol.độ)	29,14	29,22	33,96	
Cho nhiệt độ 300 ÷ 1500°K tính theo công thức:				
$C_P = a + bT + cT^2$ (J/mol.độ)				
với	$a =$	28,187	29,087	31,721
	$b.10^3 =$	1,8109	-0,837	10,149
	$c.10^6 =$	1,548	2,013	-4,040

ĐÁP SỐ:

a) Phản ứng cân bằng $K_P(T) = 100$ (trong thực tế có thể lấy độ chuyển hoá 100%).

b) Lượng nước lạnh $m_{H_2O} = 8,8$ kg/s.

6.2.9. Phản ứng đẳng tích tạo thành axit axetic:



Sự chuyển hoá của cấu tử (A) xảy ra cùng với sự phân ly tiếp theo của axit axetic (phản ứng cân bằng) rất chậm với xúc tác là ion hydro.

Phương trình phản ứng: $r_1 = k_1 C_A C_{H^{(+)}}$

Qua phân tích xác định C_A rất khó chính xác, tuy nồng độ đầu C_{A0} và độ pH (của $C_{H^{(+)}}$) đã biết.

Cần xác định:

a) Sự phụ thuộc của vận tốc biến đổi chất của A vào nồng độ C_A và $C_{H^{(+)}}$;

b) Sự phụ thuộc của vận tốc biến đổi chất của A vào nồng độ C_{A0} và $C_{H^{(+)}}$.

ĐÁP SỐ:

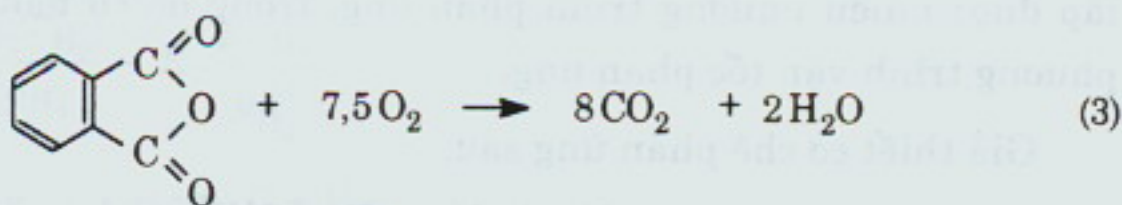
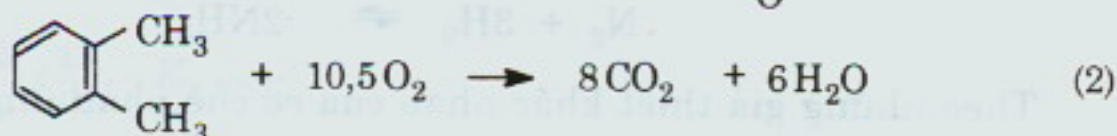
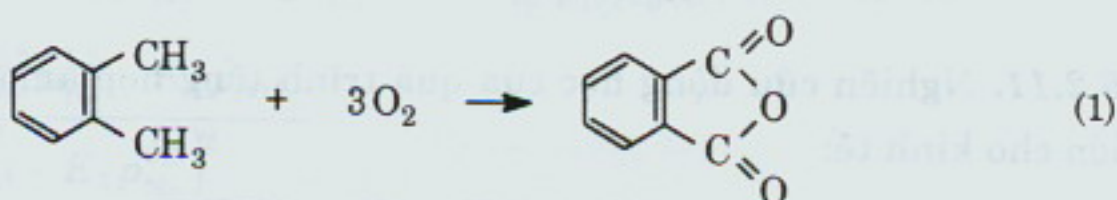
$$a) R_A = -k(T) K_D^{0,5} \left(C_{A0} - \frac{C_B - C_{B0}}{2} \right) C_B^{0,5}$$

$$b) R_A = -k(T) \left[\frac{K_D(2C_{A0} - C_{B0}) - C_{H^+}^2}{2K_D} \right] C_{H^+}$$

$$K_D = \frac{C_{H^+}^2}{C_B}$$

6.2.10. Động hoá học quá trình oxy hoá của *o*-xylen để tạo thành PSA (axit anhydrit phtalic). Cacbon dioxyt và nước có thể tính gần đúng với vận tốc phản ứng bậc 1.

Phương trình phản ứng:



với $r_1 = k_1 p_{\text{o-xylen}} , \quad k_{1\infty} = 3,9 \cdot 10^8 \text{ kmol/bar.kg.h}$

$$E_1 = 113,05 \text{ kJ/mol}$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{o-xylen}} , \quad k_{2\infty} = 11,1 \cdot 10^8 \text{ kmol/bar.kg.h}$$

$$E_2 = 131,47 \text{ kJ/mol}$$

$$r_3 = k_3 p_{\text{PSA}} , \quad k_{3\infty} = 1,74 \cdot 10^8 \text{ kmol/bar.kg.h}$$

$$E_3 = 119,75 \text{ kJ/mol}$$

Phản ứng khí dị thể ở 1 bar và 893°K.

a) Tính vận tốc biến đổi chất của *o*-xylen, PSA, cacbon dioxyt và nước ở điều kiện:

$$P = 1 \text{ bar} , \quad C_{\text{o-xylen}} = 0,17 \text{ mol/m}^3$$

$$T = 893^\circ\text{K} , \quad C_{\text{PSA}} = 0,09 \text{ mol/m}^3$$

b) Quan hệ của vận tốc biến đổi chất của PSA và *o*-xylen thay đổi như thế nào, nếu nhiệt độ phản ứng tăng 30 độ?

ĐÁP SỐ:

$$a) E_{o\text{-xylen}} = 1,137.10^{-3} \text{ kmol/kg.h}$$

$$R_{\text{PSA}} = 0,982.10^{-3} \text{ kmol/kg.h}$$

$$R_{\text{CO}_2} = 1,22.10^{-3} \text{ kmol/kg.h}$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = 3,711.10^{-3} \text{ kmol/kg.h}$$

$$b) T_{620^\circ\text{K}} : \frac{R_{\text{PSA}}}{R_{o\text{-xylol}}} = 0,869$$

$$T_{650^\circ\text{K}} : \frac{R_{\text{PSA}}}{R_{o\text{-xylol}}} = 0,85$$

6.2.11. Nghiên cứu động học của quá trình tổng hợp amoniac có ý nghĩa lớn cho kinh tế:



Theo những giả thiết khác nhau của cơ chế phản ứng và do đó cũng lập được nhiều phương trình phản ứng, trong đó có một số sai lệch với phương trình vận tốc phản ứng.

Giả thiết cơ chế phản ứng sau:



a) Để thiết lập phương trình phản ứng chung cần các giả thiết sau:

- H_2 và N_2 ở trạng thái nguyên tử được xúc tác hấp phụ.
- NH_3 hình thành và tách khỏi xúc tác rất nhanh.
- Sự hấp phụ H_2 và N_2 xảy ra ở trạng thái cân bằng (tức là sự cân bằng hình thành rất nhanh).
- Các phản ứng thành phần để tạo thành sản phẩm trung gian NH và NH_2 ở trạng thái cân bằng.

b) Ở nhiệt độ cao giảm lượng H_2 và các chất có chứa NH , NH_2 được hấp phụ như N_2 . Trong trường hợp này có thể chấp nhận nitơ phản ứng từ pha khí, tức là ở trạng thái không hấp phụ.

c) Nhận được phương trình phản ứng nào, nếu thuyết va chạm được dùng cho phương trình vận tốc phản ứng chung?

d) Phương trình vận tốc được lập theo giả thiết:

- Sự hấp phụ nitơ là bước khống chế (quyết định), còn các bước khác ở trạng thái cân bằng.

ĐÁP SỐ:

$$a) R_{NH_3} = \frac{K_1 p_{N_2}^{0,5} p_{H_2}^{1,5} - K_2 p_{NH_3}}{\left(1 + K_1 p_{N_2}^{0,5} + K_2 p_{H_2}^{0,5} + K'_3 p_{N_2}^{0,5} + K'_4 p_{N_2}^{0,5} p_{H_2}\right)^2}$$

$$b) r = \frac{K_1 p_{N_2}^{0,5} p_{H_2}^{1,5} - K_2 p_{NH_3}}{\left(1 + K_1 p_{N_2}^{0,5}\right)^2}$$

$$c) r = K_1 p_{N_2}^{0,5} p_{H_2}^{1,5} - K_2 p_{NH_3}$$

$$d) r = K_1 \frac{p_{N_2} p_{H_2}^{0,5}}{p_{NH_3}} - K_2 \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}}$$

6.2.12. Phản ứng: $A + B \rightarrow C + D$

Số liệu cho trước:

- Vận tốc phản ứng $r = k C_A C_B$, $k = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ l/mol.s}$ ở $373^\circ K$.
- Khối lượng phân tử và khối lượng riêng của các cấu tử.

Cấu tử	M_i (kg/kmol)	ρ_i (kg/m ³)
A	60,5	960
B	46,07	716
C	88,1	797
D	18,0	958,4

Cần xác định:

a) Thể tích của bình khuấy gián đoạn để thoả mãn các điều kiện:

$$- U_A = 0,4$$

- thời gian đổ đầy và tháo sản phẩm 2,3 h;

- $T = 373^\circ\text{K}$;

- $C_{A0} = 4,6 \text{ mol/l}$; $C_{B0} = 11 \text{ mol/l}$; $C_{C0} = C_{D0} = 0$;

- năng suất tính theo C là 500 t/năm.

b) Lượng hỗn hợp phản ứng lúc đầu (A và B).

ĐÁP SỐ:

a) $V_R = 2,61 \text{ m}^3$, thể tích thiết bị $V_{TB} = \frac{4}{3} V_R = 3,48 \text{ m}^3$.

b) $m_B = 1560 \text{ t/năm}$; $m_A = 859 \text{ t/năm}$.

6.2.13. Cho phản ứng: $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_{12}$

thực hiện trong bình khuấy gián đoạn theo các điều kiện:

- $T = 600^\circ\text{K}$;

- hệ khí đồng thể (đồng nhất);

- $p_0 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$;

- $r_{Br} = k p_{\text{C}_4\text{H}_6}^2$, $k = 0,775 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/m}^3 \cdot \text{Pa}^2 \cdot \text{phút)}$.

Cần xác định:

a) thành phần hỗn hợp sau 20 phút phản ứng, nếu bắt đầu phản ứng tồn tại C_4H_6 ;

b) áp suất làm việc sau 20 phút;

c) quan hệ giữa áp suất riêng phần và thời gian.

ĐÁP SỐ:

a) $x_A = 0,467$; $x_B = 0,523$

b) $p = 0,977 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

c) Quan hệ $p_j = f(t)$

$t \text{ (phút)}$	0	5	10	15	20	30	40
$p_{\text{C}_4\text{H}_6} \text{ (} 10^4 \text{ Pa)}$	1,5	0,95	0,7	0,53	0,45	0,34	0,27
$p_{\text{C}_8\text{H}_{12}} \text{ (} 10^5 \text{ Pa)}$	0	0,28	0,4	0,47	0,52	0,58	0,62

6.2.14. Cho phản ứng: $A + B \rightarrow C$

với vận tốc phản ứng $r = kC_A C_B$ thực hiện trong bình khuấy gián đoạn.

Cho biết:

a) khối lượng phân tử và khối lượng riêng.

	A	B	C
ρ (kg/l)	0,83	0,80	0,95
M (kg/kmol)	46	58	104

b) thời gian đổ đầy và tháo cạn: 0,5 h

c) $\frac{m_{B0}}{m_{A0}} = 2,5$

d) $k = 0,3 \text{ l/mol.h}$

Tính thể tích phản ứng, nếu 4,4 kt/năm hỗn hợp dầu (A và B) được dùng và độ chuyển hoá của A là 0,90, trong các trường hợp:

- Có sự thay đổi thể tích trong quá trình phản ứng.
- Thể tích phản ứng không thay đổi.

ĐÁP SỐ:

a) $V_R = 0,55 \text{ m}^3$; $V_{TB} \approx 0,75 \text{ m}^3$

b) $V_R = 0,536 \text{ m}^3$; $V_{TB} \approx 0,75 \text{ m}^3$

6.2.15. Để sản xuất polystyren cần dùng hai bình khuấy với thể tích mỗi bình 3 m^3 , các bình làm việc đẳng nhiệt gián đoạn. Năng suất tính theo hỗn hợp dầu 6 kt/năm, độ chuyển hoá của styren 30%.

Hỗn hợp dầu gồm 93% khối lượng styren và 7% khối lượng polybutadien. Số liệu cho trước:

- $R_{st} = -k C_{st}^{3/2}$; $k_{\infty} = 3,33 \cdot 10^{11} \left(\frac{\text{l}^{0,5}}{\text{mol}^{0,5} \cdot \text{h}} \right)$; $E_A = 97,2 \text{ (kJ/mol)}$

- $C_{st,0} = 7,88 \text{ mol/l}$.

- thời gian để đổ đầy và tháo cạn: 3h.

Cần xác định:

a) nhiệt độ phản ứng;

b) khối lượng của polystyren, nếu toàn bộ polybutadien chuyển thành sản phẩm;

c) lượng tăng của sản phẩm (tính theo phần trăm), nếu thời gian dừng của mỗi mẻ là 0,5 h.

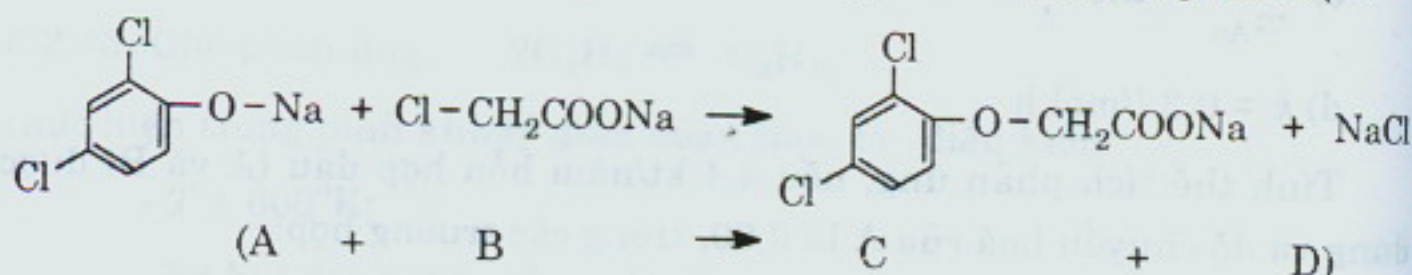
ĐÁP SỐ:

a) $T_R = 387,5^\circ\text{K}$

b) $m_{st} = 2,09 \text{ kt}$

c) $\Delta m_{st} = 11\%$

6.2.16. Phương trình phản ứng ở 373°K trong thiết bị khuấy gián đoạn.



Số liệu cho trước:

- Tốc độ phản ứng: $r = kC_A C_B$; $k = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ (l/mol.ph)}$ ở 373°K .

- Nồng độ đầu của hỗn hợp phản ứng: $C_{A0} = C_{B0} = 2 \text{ (mol/l)}$.

- Độ chuyển hoá: $U_A = 95\%$.

- Thời gian dừng mỗi mẻ (thời gian chết) để đổ đầy và tháo cạn: 6 h.

Cần xác định:

a) thể tích thiết bị, nếu năng suất theo C là 2 kt/năm;

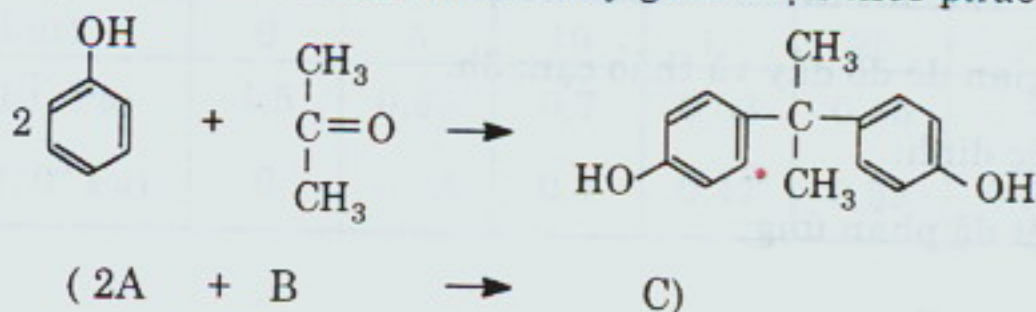
b) lượng sản phẩm C thu được theo V_R ở a), nếu độ chuyển hoá $U_A = 0,98$.

ĐÁP SỐ:

a) $V_R = 7,38 \text{ m}^3$ với $V_{TB} = 10 \text{ m}^3$.

b) $m_C = 1,095 \text{ kt/năm}$.

6.2.17. Để sản xuất bisphenol của sản phẩm nhựa epoxit từ phenol và axeton ở nhiệt độ 323°K trong bình khuấy gián đoạn theo phương trình:



Số liệu cho trước:

$$r = kC_A C_B;$$

$$k = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ (l/mol) ở nhiệt độ } 323^\circ\text{K};$$

$$U_A = 0,80;$$

thời gian đồ đầy và tháo cạn: 8 h;

$$C_{A0} / C_{B0} = 1,2;$$

$$\rho_A = 1,07 \text{ g/cm}^3, \rho_B = 0,792 \text{ g/cm}^3.$$

Cần xác định:

a) tính thể tích của thiết bị để sản xuất 1,5 kt/năm bisphenol;

b) có bao nhiêu bình khuấy thể tích 3 m^3 với thời gian dừng đồ đầy và tháo cạn 5 h để sản xuất lượng sản phẩm theo yêu cầu;

c) tính lượng hỗn hợp dầu trong một năm.

ĐÁP SỐ:

a) $V_R = 2,8 \text{ m}^3$; $V_{TB} \approx 3,5 \text{ m}^3$.

b) $V_R = 2,25 \text{ m}^3$; có 1 bình khuấy.

c) $m_A = 1,875 \text{ kt}$; $m_B = 2,25 \text{ kt}$ (trong một năm).

6.2.18. Cho phản ứng: $A + B \rightarrow 2C$

thực hiện trong bình khuấy gián đoạn với thể tích 4 m^3 ở nhiệt độ 333°K .

Số liệu cho trước:

$$r = kC_A$$

$$C_{A0} = 0,9 \text{ mol/l}; C_{B0} = 12,5 \text{ mol/l}; C_{C0} = 0.$$

Hằng số vận tốc phản ứng theo nhiệt độ:

$T (^{\circ}\text{K})$	313	323	338
$k \text{ (1/h)}$	4,83	9,5	22,8

thời gian dừng để đồ đầy và tháo cạn: 2,5 h

$$M_A = 102,1 \text{ kg/kmol}; M_B = 18 \text{ kg/kmol}; M_C = 60,05 \text{ kg/kmol};$$

Cần xác định:

a) lượng cấu tử A với độ chuyển hoá $U_A = 0,92$;

b) theo a) tính lượng cấu tử C trong một năm;

c) tính độ chuyển hoá U_A , nếu dùng lượng cấu tử A gấp đôi lượng tính được ở a).

ĐÁP SỐ:

a) $m_A = 29,4 \text{ kg}$ (cực đại).

b) $m_C = 81,6 \text{ t}$.

c) $U_A = 0,84$.

6.2.19. Quan hệ độ chuyển hoá - thời gian của quá trình tổng hợp vinylclorua (VC) trong một bình khuấy gián đoạn ở giai đoạn đầu đến $U_{VC} = 0,72$ là một đường thẳng có độ dốc không đổi:

$$\frac{dU_{VC}}{dt} = 0,15 \text{ (1/h)}$$

Ở giai đoạn sau với $U_{VC} > 0,72$ thoả mãn $R_{VC} = -k_{Br}C_{VC}$. Bắt đầu phản ứng VC trong nước tạo huyền phù với tỷ lệ $\frac{m_{H_2O,o}}{m_{VC,o}} = 2$. Ngoài ra còn cho biết:

$$M_{VC} = 62,5 \text{ g/mol}; \rho_{VC} = 0,852 \text{ kg/l}; \rho_{PVC} = 1,45 \text{ kg/l}$$

$$k_{Br} = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ (1/h)}$$

Thời gian dừng của một mẻ: 2,5 h.

a) sau bao lâu (thời gian phản ứng) để độ chuyển hoá đạt 90%?

b) thể tích thiết bị để sản xuất 5 kt PVC trong một năm?

c) lượng PVC giảm bao nhiêu, nếu với thể tích ở mục b) và độ chuyển hoá của VC đạt 95%?

ĐÁP SỐ:

a) $t_R = 20,25 \text{ h}$.

b) $V_R = 80,15 \text{ m}^3$; $V_{TB} \approx 70 \text{ m}^3$.

c) $\Delta m_{PVC} = 19,8\%$.

6.2.20. Phản ứng $A + B \rightarrow C$ xảy ra trong thiết bị khuấy gián đoạn có thể tích 3 m^3 . Vận tốc phản ứng $r = 1,6 \cdot C_A C_B \text{ (mol/l.h)}$.

Số liệu cho trước:

$$C_{A0}/C_{B0} = 1,5; \quad C_{C0} = 0$$

$$M_A = 44 \text{ kg/kmol}; M_B = 18 \text{ kg/kmol}; M_C = 62 \text{ kg/kmol};$$

$$\rho_A = 0,83 \text{ kg/l}; \rho_B = 0,96 \text{ kg/l}; \rho_C = 0,89 \text{ kg/l};$$

Thời gian đổ đầy và tháo cạn: 3 h.

Tính lượng cấu tử C, khi độ chuyển hoá của A là 50%, trong một năm làm việc.

ĐÁP SỐ:

$$m_C = 3680 \text{ t (trong một năm).}$$

6.2.21. Phản ứng pha lỏng đồng thể xảy ra trong bình khuấy liên tục:



Số liệu cho trước:

$$r_1 = k_1 C_A; \quad r_2 = k_2 C_B;$$

$$k_1 = 0,094 \text{ 1/h}; \quad k_2 = 0,02 \text{ 1/h}$$

Nồng độ đầu của các cấu tử:

$$C_{A0} = 9,22 \text{ mol/l}; \quad C_{B0} = 0,67 \text{ mol/l}.$$

Cần xác định:

a) thể tích thiết bị, nếu lưu lượng của B là $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ để sản xuất lượng sản phẩm $1,4 \text{ kmol/h}$;

b) nồng độ các cấu tử khi ra khỏi thiết bị.

ĐÁP SỐ:

$$\text{a) } V_R = 2,08 \text{ m}^3; \quad V_{TB} \approx 3 \text{ m}^3.$$

$$\text{b) } C_A = 6,42 \text{ mol/l}; \quad C_B = 3,47 \text{ mol/l}.$$

6.2.22. Phản ứng pha lỏng trong thiết bị khuấy liên tục:



Số liệu cho trước:

$$U_A = 0,4; \quad T = 373^\circ\text{K}$$

$$C_{A0} = 4,6 \text{ mol/l}; \quad C_{B0} = 11 \text{ mol/l}; \quad C_{C0} = C_{D0} = 0.$$

(Các số liệu cần thiết khác lấy ở ví dụ 6.1.9).

a) tính thể tích thiết bị để sản xuất 500 t/năm cấu tử C;

b) tính năng suất theo hỗn hợp đầu m_0 ;

c) tính nồng độ hỗn hợp trong thiết bị.

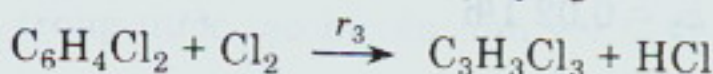
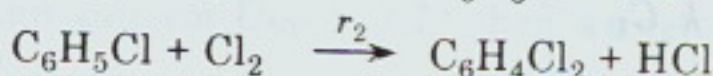
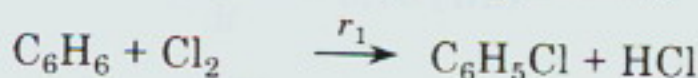
ĐÁP SỐ:

a) $V_R = 2,44 \text{ m}^3$; $V_{TB} \approx 3,5 \text{ m}^3$.

b) $m_o = 325 \text{ kg/h}$.

c) $C_A = 2,76 \text{ mol/l}$; $C_B = 9,16 \text{ mol/l}$; $C_C = 1,4 \text{ mol/l}$.

6.2.23. Quá trình clo hoá benzen được thực hiện trong thiết bị khuấy ổn định. Benzen và clo được đưa liên tục vào thiết bị sao cho clo được chuyển hoá hoàn toàn. Ở nhiệt độ không đổi 601°K xảy ra đồng thời ba phản ứng bậc 2 sau (bậc phản ứng = số phân tử).



Quan hệ giữa các hằng số vận tốc phản ứng:

$$\frac{k_1}{k_2} = 8,0 ; \quad \frac{k_2}{k_3} = 30$$

Khối lượng riêng của benzol: $\rho = 0,9 \text{ kg/l}$.

Cần xác định:

a) thành phần của các cấu tử trong hỗn hợp sản phẩm ở độ chuyển hoá của benzol là 90%.

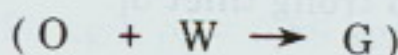
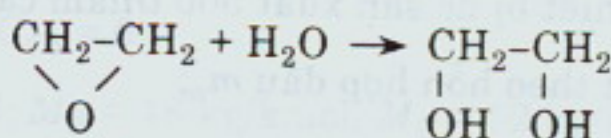
b) số lượng mol clo chia cho số lượng mol benzen trong hỗn hợp vào thiết bị, nếu lượng clo được phản ứng hoàn toàn.

ĐÁP SỐ:

a) $C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = 4,89 \text{ mol/l}$; $C_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2} = 5,34 \text{ mol/l}$; $C_{\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3} = 0,152 \text{ mol/l}$

b) $\frac{n_{\text{Cl}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_6}} = 1,43$.

6.2.24. Quá trình xà phòng hoá etylen oxyt thành glukol etylen được thực hiện trong thiết bị khuấy liên tục đẳng nhiệt có thể tích 10 m^3 ở nhiệt độ 423°K như sau:



Phản ứng được xúc tác bởi ion hydroxyl (OH^-). Các số liệu cho gồm:

$$C_{O_0} = 1,7 \text{ mol/l}; C_{G_0} = 0$$

$$U_0 = 0,85; r = kC_0; k_\infty = 1,188 \cdot 10^{-5} \text{ (1/s)}; E_A = 67200 \text{ kJ/mol.}$$

Cần xác định:

- lượng sản phẩm của glycol etylen (G);
- năng suất tính theo oxyt etylen (số mol của O);
- thời gian để độ chuyển hoá tăng 10%, nếu khi sự cố thì chỉ có hỗn hợp vào bị dừng.

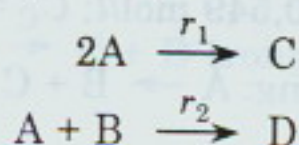
ĐÁP SỐ:

a) $m_G = 2,72$ kilôtấn.

b) $n_0 = 6,45$ kmol/h.

c) $t = 6,2$ h.

6.2.25. Trong bình khuấy ổn định có phản ứng với thể tích không đổi:



Thể tích hỗn hợp phản ứng trong thiết bị 3 m^3 , nồng độ của hỗn hợp vào $C_{A_0} = 1,85 \text{ kmol/m}^3$; $C_{B_0} = 1,3 \text{ kmol/m}^3$;

Qua thực nghiệm thu được các thông số động hoá học.

$$r_1 = k_1 C_A^2; \quad r_2 = k_2 C_A C_B;$$

$$k_1 = 1,17 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{kmol.h}; \quad k_2 = 14,47 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{kmol.h.}$$

$$E_{A1} = 50 \text{ kJ/mol}; \quad E_{A2} = 65 \text{ kJ/mol.}$$

- tính lưu lượng thể tích ở 348°K để có độ chuyển hoá của A là 90%;
- nồng độ của hỗn hợp trong thiết bị khi nhiệt độ tăng đến 363°K (với cùng điều kiện như câu a).

ĐÁP SỐ:

a) $V = 0,502 \text{ m}^3/\text{h.}$

b) $C_A = 0,0497 \text{ mol/l}; C_B = 1,09 \text{ mol/l};$

$$C_C = 0,11 \text{ mol/l}; C_D = 0,207 \text{ mol/l.}$$

6.2.26. Bisphenol được tạo thành từ phenol và axeton trong thiết bị khuấy liên tục (Bài tập 6.2.14).

Số liệu cho trước:

$$C_{A0}/C_{B0} = 1,2 ; \quad U_A = 0,8 ; \quad T = 323^\circ\text{K}.$$

Các thông số động hoá học lấy từ Bài tập 6.2.14.

a) tính thể tích thiết bị để hàng năm sản xuất được 1,5 kilotấn bisphenol;

b) lượng mol bisphenol được tạo thành trong thiết bị có thể tích 3 m³ trong một giờ;

c) tính nồng độ hỗn hợp ra khỏi thiết bị.

ĐÁP SỐ:

a) $V_R = 3,95 \text{ m}^3 ; \quad V_{TB} \approx 6 \text{ m}^3.$

b) $n_B = 0,417 \text{ kmol/h}.$

c) $C_A = 3,26 \text{ mol/l} ; \quad C_B = 0,549 \text{ mol/l} ; \quad C_C = 13,06 \text{ mol/l}.$

6.2.27. Cho phản ứng pha lỏng: $A \rightarrow B + C$

thực hiện trong thiết bị khuấy liên tục có thể tích 3,5 m³. Độ chuyển hoá 95%. Phương trình động hoặc $r = kC_A$; $k = 0,85 \text{ (1/ph)}$.

a) tính lượng cấu tử A (có $\rho_A = 0,87 \text{ g/cm}^3$) được dùng trong một năm;

b) tính sự thay đổi của lưu lượng, nếu độ chuyển hoá đạt 98%;

c) tính quan hệ $U = f(t)$.

ĐÁP SỐ:

a) $m_A = 12,26 \text{ kt}.$

b) $V = 5,46 \text{ m}^3/\text{h}.$

c) Quan hệ $U = f(t)$:

U_A	0,2	0,5	0,8	0,9	0,95
$t \text{ (ph)}$	0,15	0,6	2,3	5,3	11,2

6.2.28. Hệ thống tổng hợp polyme gồm hai thiết bị khuấy với thể tích từng thiết bị là 1,8 m³ được dùng để sản xuất polystyren. Cần thử nghiệm hình thức làm việc của hệ thống thiết bị để đạt năng suất tốt nhất tại độ chuyển hoá 23%.

Số liệu cho trước:

$$R_{st} = -k C_{st}^{3/2}; \quad E = 97,1 \text{ kJ/mol}; \quad k = 3,3 \cdot 10^{11} (\text{l}^{0,5}/\text{mol}^{0,5} \cdot \text{h}).$$

$$y_{o,st} = 0,92; \quad y_{o,Rest} = 0,08 \text{ (phần khối lượng)}.$$

$$T = 373^\circ\text{K}.$$

Cần xác định:

- lưu lượng của hệ mắc song song và làm việc liên tục;
- lưu lượng của chuỗi hai bình khuấy;
- lưu lượng của hệ mắc nối tiếp, nếu nhiệt độ của thiết bị thứ hai tăng 10 độ.

ĐÁP SỐ:

$$\text{a) } V = 2,41 \text{ m}^3/\text{h}.$$

$$\text{b) } V = 2,67 \text{ m}^3/\text{h}.$$

$$\text{c) } V = 4,25 \text{ m}^3/\text{h}.$$

6.2.29. Cho phản ứng $A + B \rightarrow C + D$ trong chuỗi thiết bị khuấy có thể tích 3 m^3 .

Số liệu cho trước:

$$r = k C_A C_B; \quad k = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ l/mol.s (ở nhiệt độ } 373^\circ\text{K)}$$

$$C_{Ao} / C_{Bo} = 2,4; \quad M_A = 60 \text{ g/mol}; \quad \rho_A = 790 \text{ g/l}.$$

$$U_B = 0,6; \quad M_B = 96 \text{ g/mol}; \quad \rho_B = 870 \text{ g/l}.$$

$$V_o = 1,5 \text{ m}^3/\text{h} \text{ (phản ứng đẳng tích)}.$$

Cần xác định:

- tính số bình khuấy trong chuỗi;
- tính số bình khuấy của hệ thống thiết bị khuấy mắc song song.

ĐÁP SỐ:

$$\text{a) } n = 2$$

$$\text{b) } n = 2.$$

6.2.30. Dùng hệ thống 4 thiết bị khuấy để sản xuất caprolactan từ cyclohexanonoxim. Các thiết bị có thể tính bằng nhau (Ví dụ 6.1.10).

$$r = kC_H; E_A = 79,7 \text{ kJ/mol}; k_{\infty} = 6,63.10^{14} \text{ (1/h)}.$$

Nhiệt độ phản ứng trong tất cả 4 thiết bị: $T = 373^\circ\text{K}$.

$$U_H = 99,99\%; V_{H_0} / V_{O_0} = 0,76.$$

Hàng năm tiêu thụ 10^4 m^3 xyclohexanonoxim.

Xác định thể tích hỗn hợp phản ứng trong các trường hợp:

- hệ thống mắc song song;
- hệ thống mắc nối tiếp;
- hệ thống cho mỗi dãy có hai thiết bị mắc nối tiếp.

ĐÁP SỐ:

- $V_R = 6,24 \text{ m}^3$.
- $V_R = 0,006 \text{ m}^3$.
- $V_R = 0,0062 \text{ m}^3$.

6.2.31. Phản ứng trong pha lỏng đẳng tích $2A \rightarrow B + C$ được thực hiện trong chuỗi ba bình khuấy, thể tích mỗi bình 2 m^3 , nhiệt độ không đổi.

Số liệu cho trước:

$$C_{A_0} = 2,5 \text{ mol/l}; C_{B_0} = C_{C_0} = 0.$$

$$k = 7,3.10^{10} \cdot e^{-(11200/T)}, \text{ (1/s)}.$$

$$V_0 = 6,5 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Nhiệt độ phản ứng trong ba thiết bị khuấy là bao nhiêu để đạt được độ chuyển hoá 95%.

ĐÁP SỐ:

$$T_R = 400^\circ\text{K}.$$

6.2.32. Sản xuất etylenglycol từ etylen oxyt và nước theo phương trình phản ứng



tiến hành trong thiết bị đẩy lý tưởng.

Số liệu cho trước:

$$r = kC_o; k_{\infty} = 1,188.10^5 \text{ (1/s)}; E_A = 6,72.10^4 \text{ kJ/mol};$$

$$C_{O_0} = 1,7 \text{ mol/l}; C_{G_0} = 0 \text{ mol/l}.$$

a) tính chiều dài thiết bị có đường kính 500 mm. Nếu thiết bị làm việc đẳng nhiệt ở 120°C . Độ chuyển hoá $U_o = 0,85$. Năng suất tính theo sản phẩm hàng năm 300 t.

b) so sánh kết quả tính được ở a) với thể tích cần thiết của thiết bị, nếu phản ứng xảy ra ở bình khuấy liên tục.

ĐÁP SỐ:

a) $L_R = 7,2 \text{ m}$ (tương ứng thể tích $1,413 \text{ m}^3$).

b) $V_R = 4,4 \text{ m}^3$.

6.2.33. Phản ứng khí đồng nhất: $A \rightarrow 2B$

được thực hiện trong thiết bị đẩy lý tưởng đẳng nhiệt. Nồng độ của hỗn hợp vào gồm 61,5% thể tích A, 7,3% thể tích B và 31,2% thể tích khí trơ. áp suất làm việc $5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Độ chuyển hoá của A là 65%. Hằng số vận tốc phản ứng $k = 5,32 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/m}^3 \cdot \text{s.Pa)}$. Vận tốc phản ứng $r = kp_A$.

a) tính thể tích thiết bị (thể tích phản ứng), nếu lượng hỗn hợp khí vào thiết bị $1650 \text{ m}^3/\text{h}$ tiêu chuẩn.

b) thành phần của hỗn hợp ra khỏi thiết bị.

ĐÁP SỐ:

a) $V_R = 1,0 \text{ m}^3$.

b) $\chi_A = 0,154$; $\chi_B = 0,623$; $\chi_{tr} = 0,223$.

6.2.34. Vinylaxetat được sản xuất từ axit axetic và axetylen với xúc tác là than hoạt tính:



ở nhiệt độ 200°C trong trạng thái khí.

Số liệu cho trước:

$$r = kp_{\text{C}_2\text{H}_2} ; k = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/kg.h.Pa)}$$

Hỗn hợp khí vào thiết bị có áp suất riêng phần của axit axetic là $5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ và của axetylen là $7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

a) tính lượng xúc tác cần thiết, để chuyển hoá axit axetic 80% tạo ra sản phẩm vinyl axetat với lượng 8 kt/năm.

b) tính lượng xúc tác, nếu cùng điều kiện với a) nhưng áp suất riêng phần của axetylen và axit axetic bằng nhau và bằng $6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (áp suất

chung không thay đổi).

ĐÁP SỐ:

a) $m_{xt} = 920 \text{ kg}$.

b) $m_{xt} = 1940 \text{ kg}$.

6.2.35. Cho phản ứng trong tháp;



Với xúc tác HgCl_2 trên than hoạt tính. Vận tốc phản ứng:

$$r = \frac{k K_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{HCl}}}{1 + K_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_2}} \quad \text{với } k = 4,7 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-3076,1/T} \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa}$$

và $K_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5,79 \cdot 10^{-9} \cdot e^{3884,2/T} \text{ 1/Pa}$

Hỗn hợp phản ứng vào tháp 49% thể tích C_2H_2 và 51% thể tích HCl .
Tính lượng vinyl được tạo thành với lượng xúc tác 1,5 t ở áp suất $P = 1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, nhiệt độ $T = 120^\circ\text{C}$ và độ chuyển hoá $U_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,995$, nếu:

a) lúc đầu có $1 \ll K_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_2}$;

b) lúc cuối $K_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_2} \ll 1$;

(giả thiết điều kiện phản ứng là đẳng áp, đẳng nhiệt).

ĐÁP SỐ:

a) $m_{\text{VC}} = 2,5 \text{ t/h}$.

b) $m_{\text{VC}} = 0,768 \text{ t/h}$.

6.2.36. Phản ứng pha lỏng $A \xrightarrow{r_1} B \xrightarrow{r_2} C$

xảy ra trong thiết bị đẩy (tháp) đẳng nhiệt. Số liệu cho trước:

$$k_1 = 0,3 \text{ (1/h)}; \quad k_2 = 0,15 \text{ (1/h) ở } 50^\circ\text{C}.$$

$$C_{A0} = 4 \text{ mol/l}; \quad C_{B0} = C_{C0} = 0 \text{ mol/l}.$$

a) tính chiều dài thiết bị, để tạo được sản phẩm B cực đại, nếu đường kính thiết bị 59 mm và vận tốc dòng chảy 0,1 m/s.

b) xác định nồng độ của B và thể tích phản ứng, nếu phản ứng tiến hành trong bình khuấy liên tục.

ĐÁP SỐ:

a) $L_R = 1665 \text{ m}$ (loại ống chùm gồm 55 ống dài 3 m).

b) $C_B = 1,38 \text{ mol/l}; \quad V_R = 4,6 \text{ m}^3$.

6.2.37. Hydro hoá nitrobenzen (NB)

ở áp suất thường trong một thiết bị loại tháp có đường kính 25 mm dài 1 m bên trong có đổ đầy hạt xúc tác. Qua bộ phận điều nhiệt nhiệt độ trong tháp được giữ không đổi. Phương trình động hoá học

$$r = 5,79 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{NB}}^{0,58} \cdot e^{-2958/T} \quad (\text{mol/m}^3 \cdot \text{h})$$

Phần mol của nitrobenzen khi vào tháp $\chi_{\text{NB}_0} = 0,067$ và lưu lượng $V_0 = 600 \text{ l/h}$ tiêu chuẩn.

- tính độ chuyển hoá ở $T = 150^\circ\text{C}$ khi ra khỏi tháp;
- tính lưu lượng thể tích để đạt độ chuyển hoá 99%;
- tính nhiệt độ phản ứng để hỗn hợp phản ứng ra khỏi tháp có nồng độ $\chi_{\text{NB}} < 0,0003$.

ĐÁP SỐ:

- $U_{\text{NB}} = 0,98$.
- $V = 300 \text{ l/h}$.
- $T_R = 270^\circ\text{C}$.

6.2.38. $20 \text{ m}^3/\text{h}$ cấu tử A ở áp suất $3 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ và nhiệt độ 27°C được nén đến áp suất $15 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Trong thiết bị truyền nhiệt khí phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 227°C rồi đưa vào tháp phản ứng. Phương trình phản ứng: $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$.

với $M_A = 98 \text{ kg/kmol}$; $M_B = 80 \text{ kg/kmol}$.

Áp suất và nhiệt độ trong thiết bị phản ứng giữ không đổi. Phương trình vận tốc phản ứng:

$$r = \frac{k_1 P_A}{1 + k_2 P_A}$$

với $k_1 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/h} \cdot \text{Pa}$; $k_2 = 7 \cdot 10^{-5} (1/\text{Pa})$.

Khi ra khỏi thiết bị phản ứng hỗn hợp gồm 3% thể tích A.

- tính thể tích thiết bị;
- tính lượng cấu tử B.

ĐÁP SỐ:

- $V_R = 0,644 \text{ m}^3$.
- $m_B = 190 \text{ kg/h}$.

6.2.39. Vận tốc phản ứng của amoniac trong tháp tổng hợp có dạng đơn giản:

$$r = k(\chi_{\text{NH}_3}^* - \chi_{\text{NH}_3}) \quad \text{với } k = 1,09 \cdot 10^3 \text{ (kmol/m}^3_{\text{xt}} \cdot \text{h)}$$

(ở áp suất $2,04 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$, và nhiệt độ 716°K).

Năng suất khí vào tính theo xúc tác: $45000 \text{ (m}^3/\text{m}^3_{\text{xt}} \cdot \text{h)}$ tiêu chuẩn.

a) tính phần mol NH_3 ra khỏi tháp, nếu phần mol cân bằng $\chi_{\text{NH}_3}^* = 0,284$, phần mol của NH_3 vào tháp $\chi_{\text{NH}_3} = 0,026$.

b) sự thay đổi phần mol NH_3 so với a) như thế nào, nếu phần mol cân bằng thay đổi $\chi_{\text{NH}_3}^* = 0,2$ vì áp suất giảm.

ĐÁP SỐ:

a) $\chi_{\text{NH}_3} = 0,248$.

b) $\chi_{\text{NH}_3} = 0,182$.

6.2.40. Phản ứng: $2\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C}$

có vận tốc

$$r = k C_{\text{A}}^2$$

được thực hiện trong tháp phản ứng đẳng nhiệt, với nồng độ đầu $C_{\text{A}0} = C_{\text{B}0} = 1,5 \text{ mol/l}$. Độ chuyển hoá $U_{\text{A}} = 95\%$.

a) tính lượng mol C ra khỏi thiết bị

(cho $V = 0,1 \text{ m}^3/\text{h}$, $k = 10 \text{ l/hmol}$);

b) tính chiều dài thiết bị có tiết diện 20 cm^2 .

ĐÁP SỐ:

a) $n_{\text{C}} = 0,095 \text{ kmol/h}$.

b) $L_{\text{R}} = 21,15 \text{ m}$.

6.2.41. Phản ứng toả nhiệt: $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$

xảy ra trong thiết bị khuấy gián đoạn với các số liệu cho:

$$E_1 = 29,3 \text{ kJ/mol}; \quad E_2 = 23 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{1\infty} = 6,95 \text{ 1/h}; \quad k_{2\infty} = 5,55 \cdot 10^3 \text{ 1/h}$$

$$\Delta H_{\text{R}} = -189,8 \text{ kJ/mol}.$$

Nhiệt độ cao nhất trong thiết bị cho phép: 314°K .

Xác định độ chuyển hoá U_{A} mà nhiệt độ không vượt 314°K .

ĐÁP SỐ:

$$T = \frac{E_1 - E_2}{\ln\left(\frac{E_1 k_1 (1 - U_A)}{E_2 k_3 U_A}\right) \cdot R}$$

$$U_A = 0,15.$$

6.2.42. Polystyren được sản xuất trong thiết bị khuấy đẳng nhiệt gián đoạn ở nhiệt độ $T = 378^\circ\text{K}$, thể tích $V_R = 30 \text{ m}^3$. Nồng độ đầu $C_{\text{sto}} = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/l}$. Hàm nhiệt phản ứng $\Delta H_R = -69,14 \text{ kJ/mol}$.

Xác định lượng nhiệt (kJ) ở độ chuyển hoá 27% styren được đưa ra khỏi thiết bị để bảo đảm điều kiện đẳng nhiệt.

ĐÁP SỐ:

$$Q_D = 10 \text{ kJ}.$$

6.2.43. Phản ứng pha lỏng đẳng tích: $A + B \rightarrow C + D$

trong thiết bị khuấy với các số liệu cho sau:

Độ chuyển hoá $U_A = 0,4$ sau thời gian phản ứng $t_R = 4,7 \text{ h}$. Nhiệt độ $T_o = 313^\circ\text{K}$. Nồng độ đầu $C_{A0} = 2,4 \text{ mol/l}$. $\Delta H_R = -167,6 \text{ kJ/mol}$; $\rho = 960 \text{ kg/m}^3$; $C_p = 2,09 \text{ kJ/kg.độ}$.

Phản ứng có thể đạt độ chuyển hoá $U_A = 0,4$ trong thiết bị khuấy đoạn nhiệt ở nhiệt độ 373°K không.

ĐÁP SỐ:

$$T_R = 393^\circ\text{K}.$$

Phản ứng không thể tiến hành trong thiết bị khuấy đoạn nhiệt để đạt $U_A = 0,4$.

6.2.44. Phản ứng pha lỏng đồng thể $A + B \rightarrow C$

tiến hành trong thiết bị khuấy gián đoạn. Các số liệu cho:

Nồng độ đầu: $C_{A0} = 5 \text{ mol/l}$; $T_o = 293^\circ\text{K}$.

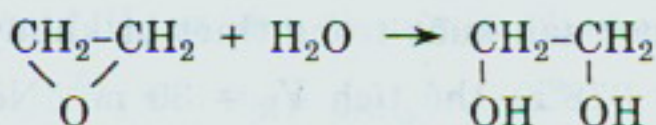
$\Delta H_R = -21,96 \text{ kJ/mol}$; $\rho = 830 \text{ kg/m}^3$; $C_p = 1,257 \text{ kJ/kg.độ}$.

Xác định quan hệ giữa độ chuyển hoá U_A với nhiệt độ phản ứng đến $T = 393^\circ\text{K}$ trong thiết bị đoạn nhiệt. Vẽ đồ thị và giải thích.

ĐÁP SỐ:

T_R °K	293	313	333	353	373	393
U_A	0	0,19	0,38	0,57	0,76	0,95

6.2.45. Xà phòng hoá etylen oxyt thành etylenglycol trong thiết bị khuấy liên tục có thể tích 10 m^3 .



Hàng năm sản xuất được 8000 t etylenglycol.

Số liệu cho trước:

$$C_{\text{Ox},0} = 1,7 \text{ kmol/m}^3; \quad C_{\text{Gl},0} = 0.$$

$$r = kC_{\text{Ox}}; \quad k = 1,19 \cdot 10^5 \cdot e^{-67249,5/RT} \text{ 1/s.}$$

$$\Delta H_R = -92,18 \text{ kJ/mol}; \quad C_p = 4,19 \text{ kJ/kg.độ.}$$

a) xác định nhiệt độ phản ứng, nếu độ chuyển hoá là 90%;

b) lượng nhiệt cần lấy ra, nếu tổn thất nhiệt trong quá trình phản ứng 10% (tính theo nhiệt phản ứng), nhiệt độ ban đầu 298°K .

ĐÁP SỐ:

a) $T_R = 460^\circ\text{K}$.

b) Nhiệt phản ứng: $2151,1 \cdot 10^3 \text{ kJ/h}$ (10% tổn thất, nên nhiệt cần lấy ra là: $1935,99 \cdot 10^3 \text{ kJ/h}$).

6.2.46. Trong hệ thống tổng hợp polyme, polystyren được sản xuất từ 500 t hỗn hợp đầu (styren và polybutadien). Thiết bị phản ứng là bình khuấy có thể tích $1,8 \text{ m}^3$ trong có ống xoắn để làm lạnh. Số liệu cho trước:

$$R_{\text{st}} = -k C_{\text{st}}^{3/2}; \quad E_A = 96,79 \text{ kJ/mol}; \quad k_\infty = 3,3 \cdot 10^{11} (\text{l}^{0,5}/\text{mol}^{0,5} \cdot \text{h})$$

$$\Delta H_R = -69,14 \text{ kJ/mol}; \quad C_p = 1,886 \text{ kJ/mol.độ.}$$

$$\text{Phần khối lượng } y_{\text{st},0} = 0,92; \quad y_{\text{rest},0} = 0,08; \quad T_0 = 308^\circ\text{K}.$$

$$\text{Bề mặt truyền nhiệt } F_K = 7,5 \text{ m}^2; \quad K_D = 83,8 \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{h.độ.}$$

a) tính nhiệt độ phản ứng trong thiết bị, để đạt độ chuyển hoá 30%;

b) tính nhiệt độ chất làm lạnh theo a).

ĐÁP SỐ:

a) $T_R = 371^\circ\text{K}$.

b) Nhiệt độ trung bình của chất làm lạnh $6,5^\circ\text{C}$.

6.2.47. Phản ứng $A + 2B$ xảy ra trong thiết bị khuấy liên tục (phản ứng đồng thể đẳng nhiệt). Quá trình đa biến.

Số liệu cho trước:

$$\Delta H_R = 62,85 \text{ kJ/mol}; C_{A0} = 4,2 \text{ kmol/m}^3;$$

$$\text{Lưu lượng } V = 0,3 \text{ m}^3/\text{h};$$

$$\text{Nhiệt độ } T_{so} = 293^\circ\text{K}; T_{H1} = 358^\circ\text{K}; T_{H2} = 473^\circ\text{K};$$

$$\text{Nhiệt dung riêng } C_P = 1,257 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K};$$

$$\text{Khối lượng riêng } \rho = 780 \text{ kg/m}^3;$$

$$\text{Bề mặt trao đổi nhiệt } F_D = 13,8 \text{ m}^2.$$

Tính nhiệt độ phản ứng $T_{R1,2}$ theo độ chuyển hoá (thiết lập quan hệ $T_R = f(U)$), bỏ qua nhiệt tổn thất. Nhiệt độ tối thiểu 400°K .

6.2.48. Phản ứng: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$

xảy ra trong thiết bị phản ứng có nhiệt độ lúc vào 293°K , áp suất $12,75 \cdot 10^4 \text{ kg/ms}^2$. Độ chuyển hoá của C_2H_2 là 95%.

Số liệu cho trước:

$$\text{Nồng độ đầu: } \chi_{\text{OC}_2\text{H}_2} = 0,49; \chi_{\text{OHCl}} = 0,51.$$

$$\text{Thông số vật lý: } \Delta H_R = 100,9 \text{ kJ/mol}.$$

$$C_{P,\text{C}_2\text{H}_2} = 46,9 \text{ J/mol}^\circ\text{K}; C_{P,\text{HCl}} = 28,9 \text{ J/mol}^\circ\text{K}; C_{P,\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}} = 58,7 \text{ J/mol}^\circ\text{K}.$$

Cần xác định:

a) lượng nhiệt phát sinh trong thiết bị (tính theo giờ);

b) lượng nhiệt được tách khỏi thiết bị phản ứng, nếu nhiệt độ của hỗn hợp ra là 383°K ;

c) nhiệt độ của hỗn hợp vào thiết bị là bao nhiêu để bảo đảm quá trình đoạn nhiệt.

ĐÁP SỐ:

a) $Q_R = 6,05 \cdot 10^6 \text{ kJ/h.}$

b) $Q_K = 6,02 \cdot 10^6 \text{ kJ/h.}$

c) Không xác định, vì vậy cần làm lạnh.

6.2.49. Phản ứng khí: $A + B \rightarrow C$

tiến hành trong thiết bị ở áp suất thường. Nồng độ hỗn hợp khí vào thiết bị $\chi_{Ao} = 0,22$; $\chi_{Bo} = 0,78$ với nhiệt độ $T_o = 653^\circ\text{K}$.

Số liệu cho: $\Delta H_R = 51,1 \text{ kJ/mol}$; $C_p = 30,2 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$.

Cho biết, phản ứng có thể xảy ra trong thiết bị đoạn nhiệt đến độ chuyển hoá 75%, nếu trong thực tế sản xuất nhiệt độ phản ứng không hạ thấp hơn 408°K .

ĐÁP SỐ:

$T_R = 373^\circ\text{K}$. Vì vậy, nhiệt độ đạt được quá thấp, nên phản ứng dừng trong thiết bị đoạn nhiệt.

6.2.50. Phản ứng đẳng tích: $2A + B \rightarrow 3C$

được thực hiện trong thiết bị khuấy gián đoạn, đẳng nhiệt.

Số liệu đo trong quá trình phản ứng:

Thời gian t (h): 0,43 1,01 1,85 3,16 5,55

Nồng độ C_C (mol/l): 0,03 0,06 0,09 0,12 0,15

Phương trình vận tốc phản ứng: $r = k C_A^n$

Nồng độ hỗn hợp đầu: $C_{Ao} = 0,15 \text{ mol/l}$; $C_{Bo} = 2,9 \text{ mol/l}$; $C_{Co} = 0$.

a) xác định bậc phản ứng n và hằng số vận tốc phản ứng k .

b) tại sao nồng độ cấu tử B không ảnh hưởng đến động hoá học.

Đáp số:

a) $n = 2$; $k = 1,25 \text{ mol/l.h}$

b) cấu tử B quá lượng.

6.2.51. Phản ứng dị thể xúc tác khí - rắn: $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$, có vận tốc phản ứng:

$$r = \frac{kP_{C_2H_2}P_{H_2}}{1 + K_1P_{C_2H_2} + K_2P_{C_2H_2}}$$

Để tính hằng số động hoá học người ta tiến hành thực nghiệm trong thiết bị phản ứng với các giá trị cho:

Khối lượng xúc tác	1,5 g
Nhiệt độ	80°C
Áp suất	$2,8 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$.

Phần mol của hỗn hợp phản ứng lúc đầu:

$$\chi_{O_{C_2H_2}} = 0,036 \quad \chi_{O_{C_2H_4}} = 0,73; \quad \chi_{O_{H_2}} = 0,053$$

(phần còn lại là của hydrocacbon).

Số liệu đo được:

V_o (l/h) tiêu chuẩn:	90	67	45	34
$\chi_{C_2H_2}$:	0,02435	0,02236	0,0195	0,01745

a) tính hằng số vận tốc k_1 và hằng số cân bằng K_1 , nếu chấp nhận $K_2P_{C_2H_2} \ll 1$;

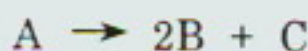
b) xác định sai số lớn nhất khi bỏ qua sự thay đổi số mol trong quá trình phản ứng.

ĐÁP SỐ:

a) $K_1 = 7,77 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$; $k = 3,96 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/Pa.g.h)}$.

b) $\Delta n \approx 5\%$.

6.2.52. Trong thiết bị đẩy lý tưởng có tiết diện 10 cm^2 xảy ra phản ứng khí



ở nhiệt độ 500°K và áp suất $1,5 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

Với lưu lượng 350 l/h tiêu chuẩn có quan hệ giữa phần mol và chiều dài:

l (cm):	0	8,5	25	50	75	100
χ_A :	1,0	0,597	0,431	0,336	0,273	0,228

a) xác định hằng số vận tốc của phản ứng bậc 1;

b) tính lưu lượng khi đạt độ chuyển hoá $> 90\%$.

ĐÁP SỐ:

a) $k = 1,23 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/h.Pa.m}^3\text{)}$;

b) $V = 81 \text{ l/h}$ tiêu chuẩn.

6.2.53. Xác định các hằng số E_A và k_∞ của phản ứng đẳng tích:



với vận tốc phản ứng: $r = kC_A C_B$

được thực hiện trong bình khuấy gián đoạn đoạn nhiệt. Các số liệu ban đầu: $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$; $C_{B0} = 2 \text{ mol/l}$.

Quan hệ giữa nhiệt độ và thời gian đo được:

Thời gian, phút	0	1	2	3	4	5	8	10	12	15
Nhiệt độ, °C	20	23,4	26,9	29,3	31,1	32,7	35,4	36,4	36,8	36,9

Cần xác định:

a) năng lượng hoạt hoá và hằng số k_∞ .

b) nồng độ của hỗn hợp phản ứng khi đạt nhiệt độ cao nhất trong điều kiện đoạn nhiệt.

ĐÁP SỐ:

a) $E_A = 52,46 \text{ kJ/mol}$; $k_\infty = 2,45 \cdot 10^8 \text{ l/mol.phút}$.

b) $C_A = 0 \text{ mol/l}$; $C_B = 1 \text{ mol/l}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Nguyễn Bin.* Kỹ thuật phản ứng. Đại học Bách Khoa Hà Nội, 1991.
2. *Damköhler G. Z.* Elektrochem. 42 (1936), trang 846 - 862.
3. *Brötz W.* Grundris der chemischen Reaktionstechnik. Verlag chemie Gmbtt, Weinheim/Bergstr. 1958.
4. *Benedek P und Laszlo A.* Grundlagen des chemieingenieurwesen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1965.
5. *Autorenkollektiv.* Verfahrenstechnik - Reaktionstechnik I, II und III. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968 - 1977.
6. *Katanek S. und Grundke E.* Technische Reaktionsführung, Lehrbriefen, 1, 2A, 6, 10, 11, 1963 - 1967.
7. *Autorenkollektiv.* Lehrbuch der Verfahrenstechnik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980.
8. *Autorenkollektiv.* Verfahrenstechnik - Reaktionstechnik Vol. V. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981.
9. *Autorenkollektiv.* Grundlagen der Verfahrenstechnik, Lehrbrief 1. VEB Verlag Technik Berlin, 1977.
10. *Levenspiel O.* Chemincal Reak Engineering. John Wiley & Sons, the United States of America.

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
CHƯƠNG 1. PHƯƠNG TRÌNH DÒNG	
1.1. CÁC QUÁ TRÌNH VẬN CHUYỂN TRONG THIẾT BỊ	5
1.1.1. Khái niệm	5
1.1.2. Các dòng	5
1.1.2.1. Dòng đối lưu	5
1.1.2.2. Dòng dẫn	6
1.1.2.3. Dòng cấp	6
1.1.2.4. Dòng phát sinh	7
1.1.2.4.1. Dòng phát sinh của vật chất	7
1.1.2.4.2. Dòng phát sinh của nhiệt năng	9
1.1.2.4.3. Dòng phát sinh của động lượng	10
1.2. KHÁI NIỆM TRƯỜNG CỦA MÔ TẢ TOÁN HỌC	10
1.2.1. Trường skala, gradient (grad)	10
1.2.2. Trường vectơ, divergenz. Định luật Gauss	13
1.3. PHƯƠNG TRÌNH CÂN BẰNG TỔNG QUÁT	16
1.3.1. Điều kiện thiết lập phương trình	16
1.3.2. Phương trình cân bằng tổng quát	16
1.3.2.1. Sự biến đổi qua dòng đối lưu và dòng dẫn	16
1.3.2.2. Sự biến đổi qua hệ nhiều pha có phản ứng hoá học	19
1.3.3. Hệ phương trình vi phân	20
1.3.3.1. Phương trình cân bằng vật liệu	20
1.3.3.2. Phương trình cân bằng nhiệt lượng	21
1.3.3.3. Phương trình cân bằng động lượng	22
1.3.3.4. Khả năng vận dụng của hệ phương trình vi phân	24
1.3.3.4.1. Rút gọn kết hợp với điều kiện đầu và biên	24
1.3.3.4.2. Khả năng phân lập của hệ phương trình vi phân	25
1.3.3.4.3. Khả năng ứng dụng hệ phương trình vào thực tế	26

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG TRÌNH TỶ LƯỢNG

2.1. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH PHƯƠNG TRÌNH TỶ LƯỢNG CỦA HỖN HỢP PHẢN ỨNG	30
2.2. NHỮNG ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRƯNG CỦA HỖN HỢP PHẢN ỨNG	33
2.2.1. Thành phần hỗn hợp phản ứng	33
2.2.2. Lưu lượng, độ chuyển hoá, hiệu suất và năng suất	34
2.3. TÍNH TOÁN PHƯƠNG TRÌNH TỶ LƯỢNG	36
2.3.1. Quan hệ định lượng trong liên kết hoá học	36
2.3.2. Quan hệ định lượng của phản ứng hoá học	37
2.3.3. Quan hệ định lượng của dung dịch	38
2.3.4. Quan hệ giữa độ chuyển hoá và nồng độ	39

CHƯƠNG 3. NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC

3.1. KHÁI NIỆM	46
3.2. NHỮNG ĐẠI LƯỢNG NĂNG LƯỢNG VÀ QUAN HỆ CỦA CHÚNG	46
3.2.1. Đại lượng trạng thái, phương trình trạng thái, các quá trình thuận và bất thuận nghịch	46
3.2.2. Các định luật của nhiệt động hoá học	48
3.2.3. Các đại lượng năng lượng, sự phụ thuộc lẫn nhau, sự thay đổi theo thể tích, áp suất và nhiệt độ	50
3.2.3.1. Những đại lượng năng lượng của vật thể	50
3.2.3.1.1. Nhiệt dung mol C_V và C_p	50
3.2.3.1.2. Nội năng U và entanpi H (hàm nhiệt)	51
3.2.3.1.3. Entropi S	52
3.2.3.1.4. Năng lượng liên kết Q_{re}	54
3.2.3.1.5. Năng lượng tự do và hàm nhiệt tự do	54
3.2.3.1.6. Exergie E	58
3.2.3.1.7. Ảnh hưởng của áp suất và nhiệt độ đến các đại lượng trạng thái	58
3.2.4. Sự biến đổi năng lượng phản ứng	59
3.2.5. Sự biến đổi năng lượng trong hỗn hợp pha	61
3.3. SỰ CÂN BẰNG HOÁ HỌC	62
3.3.1. Sự cân bằng trong hệ đồng thể	63
3.3.1.1. Sự phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ của hằng số cân bằng	65
3.3.1.2. Quan hệ giữa độ chuyển hoá và hằng số cân bằng	68
3.3.1.3. Quan hệ giữa hàm nhiệt tự do và hằng số cân bằng	70
3.3.2. Sự cân bằng trong hệ dị thể	71

CHƯƠNG 4. ĐỘNG HOÁ HỌC CỦA PHẢN ỨNG	
4.1. CÁC THUYẾT CỦA VẬN TỐC PHẢN ỨNG	72
4.1.1. Thuyết va chạm	72
4.1.2. Thuyết vận tốc tuyệt đối	74
4.2. VẬN TỐC PHẢN ỨNG CỦA HỆ ĐỒNG THỂ	77
4.2.1. Định nghĩa và phân loại vận tốc phản ứng	77
4.2.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng	82
4.2.3. Vận tốc phản ứng trong hệ có nhiều phản ứng đồng thời	82
4.3. XÁC ĐỊNH PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HOÁ HỌC BẰNG THỰC NGHIỆM	84
4.3.1. Thực nghiệm động hoá học	84
4.3.2. Xác định phương trình động hoá học từ thực nghiệm	88
4.3.2.1. Phương trình động hoá học từ số liệu đo trên thiết bị khuấy lý tưởng đẳng nhiệt	88
4.3.2.2. Phương trình động hoá học từ số liệu đo trên thiết bị	89
4.3.2.2.1. Phương pháp vi phân (hiệu số)	89
4.3.2.2.2. Phương pháp tích phân	95
4.3.3. Xác định năng lượng hoạt hoá và hằng số vận tốc	97
4.3.4. Tính toán sai số khi xác định k và E	101
4.4. ĐỘNG HOÁ HỌC CỦA HỆ DỊ THỂ RẮN - LỎNG	104
4.4.1. Mô hình chuyển hoá đồng thời UCM	104
4.4.2. Mô hình thu hẹp nhân hạt SCM	105
4.4.3. Phương pháp nhận biết bước khống chế vận tốc phản ứng	107
4.5. PHẢN ỨNG DỊ THỂ KHÍ - LỎNG	108
4.6. PHẢN ỨNG DỊ THỂ XÚC TÁC KHÍ - RẮN	110
4.6.1. Động hoá học của Langmuir	111
4.6.1.1. Sự cân bằng hấp phụ - thuyết đẳng nhiệt của Langmuir	111
4.6.1.2. Phương trình động hoá học phản ứng dạng $A + B \rightleftharpoons R + S$	113
4.6.1.3. Sơ đồ của Yang và Hougen	115
4.6.1.4. Động hoá học của Langmuir cho hệ nhiều phản ứng đồng thời	117
4.6.2. Động hoá học của Temkin	119
4.6.3. Động hoá học của Freundlich	122

4.6.4. Phương trình động hạo học cho quá trình tổng hợp amoniac và oxy hoá lưu huỳnh dioxyt	123
4.6.4.1. Động hoá học Freundlich cho quá trình tổng hợp amoniac	123
4.6.4.2. Phương trình động hoá học cho quá trình oxy hoá lưu huỳnh dioxyt	125
4.6.5. Phương pháp sánh giá và chọn phương trình động hoá học thích hợp	125
4.6.6. Ảnh hưởng của khuếch tán đến động hoá học	130
4.6.7. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng	139

CHƯƠNG 5. TÍNH TOÁN THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

5.1. KHÁI NIỆM	142
5.2. PHÂN LOẠI VÀ MÔ HÌNH TOÁN	143
5.2.1. Phân loại thiết bị	143
5.2.2. Mô hình toán cho hệ khuấy lý tưởng	145
5.2.2.1. Phương trình cân bằng vật liệu	146
5.2.2.2. Phương trình cân bằng nhiệt lượng	147
5.3. TÍNH TOÁN THIẾT BỊ KHUẤY LÝ TƯỞNG, LIÊN TỤC	148
5.3.1. Tính độ chuyển hoá trong thiết bị liên tục, đẳng nhiệt	148
5.3.2. Điều kiện làm việc của thiết bị khuấy liên tục, đẳng nhiệt	151
5.3.3. Thiết bị khuấy liên tục, đoạn nhiệt	162
5.4. CHUỖI THIẾT BỊ KHUẤY LÝ TƯỞNG	166
5.4.1. Tính chuỗi thiết bị qua chuẩn số Damköhler	167
5.4.2. Tính gần đúng chuỗi thiết bị khuấy theo Denbigh	168
5.4.3. Tính số lượng thiết bị trong chuỗi	170
5.4.3.1. phương pháp Eldridge và Piret	170
5.4.3.2. Phương pháp thực nghiệm	171
5.4.4. Thể tích thích hợp của từng thiết bị trong chuỗi	172
5.5. THIẾT BỊ KHUẤY GIÁN ĐOẠN	176
5.5.1. Mô hình toán	176
5.5.2. Thiết bị khuấy gián đoạn, đẳng nhiệt	177
5.5.3. Thiết bị khuấy gián đoạn, đoạn nhiệt	178
5.5.4. Thiết bị khuấy gián đoạn, đa biến	181
5.5.5. Thiết bị khuấy bán liên tục	182

5.6. THIẾT BỊ ĐẨY LÝ TƯỜNG (THIẾT BỊ PHẢN ỨNG LOẠI THÁP)	183
5.6.1. Tháp phản ứng đẳng nhiệt	183
5.6.2. Tháp phản ứng đa biến	185
5.6.3. Tháp phản ứng đoạn nhiệt có thiết bị trao đổi nhiệt phía trước	191
5.6.4. Phương pháp tính tháp phản ứng qua chuỗi bình khuấy	192
5.7. THÁP PHẢN ỨNG CÓ CHIA NGĂN ĐOẠN NHIỆT	196
5.7.1. Khái niệm	196
5.7.2. Nguyên tắc làm việc	197
5.7.3. Các loại tháp phản ứng trong thực tế	199
5.7.3.1. Loại thiết bị phản ứng không làm lạnh trong không gian phản ứng	200
5.7.3.2. Loại thiết bị có làm lạnh giữa chừng	201
5.7.3.3. Loại thiết bị có làm lạnh gián tiếp	202
5.8. SO SÁNH CÁC LOẠI THIẾT BỊ	203
5.8.1. So sánh các loại thiết bị làm việc gián đoạn và liên tục	203
5.8.2. So sánh thiết bị đẩy và khuấy lý tưởng	205
5.8.3. Kết luận	207
5.9. CÁC LOẠI THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG THỰC TẾ SẢN XUẤT HOÁ CHẤT VÀ THỰC PHẨM	208
5.9.1. Thiết bị cho những phản ứng trong pha khí đồng thể	208
5.9.2. Thiết bị cho những phản ứng trong pha lỏng	211
5.9.3. Thiết bị cho các phản ứng dị thể xúc tác	211
5.9.4. Thiết bị cho những phản ứng khí - lỏng	211
5.9.5. Thiết bị cho những phản ứng ba pha	212
5.9.6. Thiết bị không xúc tác cho phản ứng khí - rắn	220
5.9.7. Thiết bị không xúc tác cho phản ứng lỏng - rắn	220
5.9.8. Tháp tổng hợp amoniac	223
5.9.9. Thiết bị phản ứng loại bình khuấy cho hệ khí - lỏng	224
5.9.10. Lò đốt klinker trong công nghệ sản xuất xi măng	224
5.9.11. Lò khí hoá than	225

CHƯƠNG 6. VÍ DỤ VÀ BÀI TẬP

6.1. VÍ DỤ	
6.2. BÀI TẬP	227

TÀI LIỆU THAM KHẢO

283
315