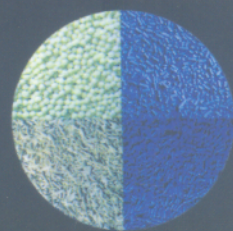




1956 - 2006

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

PGS., TS. MAI XUÂN KỲ



THIẾT BỊ PHẢN ỨNG **TRONG** **CÔNG NGHIỆP HOÁ HỌC** (NGHIÊN CỨU, TÍNH TOÁN VÀ THIẾT KẾ) TẬP 1



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

PGS., TS. MAI XUÂN KỲ

THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG CÔNG NGHIỆP HOÁ HỌC (Nghiên cứu, tính toán và thiết kế)

TẬP 1



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

Lời nói đầu

Nội dung của lĩnh vực học thuật “Công nghệ Hoá học” dựa trên những tri thức của Hoá lý cơ bản và Kỹ thuật công nghệ, trong đó “Kỹ thuật tiến hành phản ứng hoá học, hay còn gọi là tính toán và thiết kế thiết bị phản ứng hoá học” có thể được xem là trọng tâm của lĩnh vực công nghệ hoá học hiện đại.

Trong thực tế đào tạo, sinh viên các ngành Hoá học, nhóm ngành Công nghệ Hoá học, ngành Kỹ thuật công nghệ hoá học và kể cả một bộ phận sinh viên ngành Kinh tế rất cần được trang bị kiến thức của môn học này. Nó sẽ cung cấp cho sinh viên những kiến thức tổng hợp, trang bị cho họ cả những kiến thức về cơ sở nghiên cứu, thiết kế và cả phương thức tư duy chuyên ngành, qua đó chuẩn bị cho họ những điều kiện cần thiết để có thể làm việc, hoà nhập trong những tập thể khoa học kỹ thuật lớn bao gồm cả các nhà nghiên cứu khoa học tự nhiên, các kỹ sư công nghệ và cả các nhà kinh tế.

Phần lớn sinh viên thuộc các chuyên ngành Hoá học và Công nghệ hoá học do các trường Đại học đào tạo ra đều làm việc trong các lĩnh vực công nghiệp. Thế nhưng các Trường Đại học lại thường đã đào tạo quá nhiều, quá sâu về những vấn đề lý thuyết cơ bản mà quên đi hoặc coi nhẹ việc trang bị cho sinh viên những kiến thức mang đặc trưng về một “đời sống nghề nghiệp” có tính công nghiệp của họ trong tương lai. Có lẽ đó là một tồn tại trong đào tạo cần phải được nhận thấy kể từ khi khoa học, và đặc biệt là ngành Hoá học được hình thành hai mảng lớn: Khoa học cơ bản và Khoa học công nghệ.

Giáo trình “Thiết bị phản ứng trong công nghiệp hoá học” là một bộ phận không tách rời của chương trình đào tạo các kỹ sư ngành Máy & Thiết bị Công nghiệp Hoá chất và Dầu khí của Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Giáo trình được hình thành trên cơ sở các bài giảng tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội và tham khảo các tài liệu có tính định hướng trên thế giới.

Giáo trình trình bày các nhóm kiến thức cơ bản về nghiên cứu, tính toán, thiết kế triển khai và kỹ thuật vận hành các hệ thiết bị phản ứng trong công nghiệp hoá học.

Tác giả cũng đã cố gắng lựa chọn, đồng nhất hoá các khái niệm, các định nghĩa và các ký hiệu thông dụng trên thế giới trong lĩnh vực chuyên môn này.

Thông qua việc trình bày, giải các bài toán ví dụ, bạn đọc có thể so sánh với các bài toán thực tế để tìm thấy cho mình những điều bổ ích hoặc cũng có thể tìm cho mình

một phương pháp tính toán phù hợp hơn với kỹ thuật tính toán hiện đại trong điều kiện có thể.

Tên gọi các đại lượng và thứ nguyên của chúng cũng đã được dùng theo IUPAC và TCVN.

Giáo trình là tài liệu giảng dạy, học tập và nghiên cứu của cán bộ, sinh viên & nghiên cứu sinh nhóm ngành Máy & Thiết bị Công nghiệp Hoá chất – Dầu khí, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, có thể làm tài liệu tham khảo cho rộng rãi các cán bộ, nghiên cứu sinh và sinh viên thuộc các nhóm ngành công nghệ hoá học: Công nghệ các chất vô cơ, công nghệ các chất hữu cơ và hoá dầu, công nghệ vật liệu polymer, công nghệ luyện kim và vật liệu, cũng như sinh viên ngành hoá học và ngành kinh tế.

Giáo trình cũng là tài liệu học tập, nghiên cứu lĩnh vực chuyên môn: “Động học các quá trình công nghệ hoá học” cho các học viên bậc cao học thuộc nhóm ngành công nghệ hoá học.

Để tiện sử dụng, giáo trình được chia làm 2 tập: Tập 1 bao gồm các chương 1, 2 và 3. Tập 2 bao gồm các chương 4, 5, 6, 7, 8 và 9.

Tác giả xin trân trọng cảm ơn các đồng nghiệp của Bộ môn Máy & Thiết bị Công nghiệp Hoá chất – Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, đặc biệt là KS. Tống Thị Hoàng Dương, KS. Nguyễn Anh Tuấn, ThS. Tạ Hồng Đức đã có nhiều công lao đóng góp trong việc hoàn thành giáo trình.

Giáo trình không thể không có những thiếu sót, mong bạn đọc lượng thứ và xin được nhận mọi góp ý, phê bình đến Bộ môn Máy & Thiết bị Công nghiệp Hoá chất – Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Tác giả

BÀI MỞ ĐẦU

CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ THIẾT BỊ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

I. NHIỆM VỤ CỦA LĨNH VỰC HỌC THUẬT “THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG CÔNG NGHIỆP HÓA HỌC”

Trong một quy trình sản xuất hoá học, khâu then chốt, quan trọng nhất là chuyển hoá nguyên liệu ban đầu thành sản phẩm - khâu tiến hành phản ứng hoá học - Lĩnh vực học thuật “Thiết bị phản ứng trong công nghệ hoá học” do đó có nhiệm vụ thực tiễn hoá quá trình chuyển hoá hoá học đó trong những điều kiện cụ thể để tạo ra những sản phẩm với chất lượng nhất định, năng suất nhất định và giá thành hạ nhất có thể được.

Cũng có thể xem lĩnh vực học thuật “Thiết bị phản ứng trong công nghệ hoá học” có nhiệm vụ chuyển quy mô của một phản ứng chuyển hoá hoá học từ quy mô phòng thí nghiệm vào quy mô công nghiệp một cách chắc chắn, tin cậy. Cũng có nghĩa là phải tạo ra được: *một thiết bị phản ứng phù hợp với phản ứng đã cho, với năng suất yêu cầu và biện pháp kỹ thuật tiến hành quá trình một cách tối ưu trong công nghiệp*. Như vậy, nhiệm vụ của lĩnh vực học thuật nói trên có thể tóm tắt là:

Chọn được phương thức tiến hành quá trình hoá học.

Tính toán được các kích thước (quy mô) của thiết bị phản ứng hoá học.

Chọn và quy định vật liệu chế tạo thiết bị.

Chọn và điều khiển được thiết bị để có một bộ thông số công nghệ tối ưu cho quá trình.

Cơ sở khoa học để thực hiện các nhiệm vụ đó trước hết là các kiến thức về *vận tốc của phản ứng hoá học* (microkinetic), thu được bằng các nghiên cứu thực nghiệm. Bước này nhiều tài liệu trên thế giới gọi là: bước *phân tích quá trình phản ứng hoá học* (analysis of the reactions) nhằm xác định các hằng số tốc độ của quá trình phản ứng, và thiết lập được phương trình tốc độ của quá trình.

Khi quá trình hoá học không phải xảy ra trong một pha duy nhất mà ở nhiều pha khác nhau, các quá trình truyền nhiệt và chuyển khối ảnh hưởng lớn đến tiến trình của phản ứng hoá học và việc kết hợp động học của các quá trình vận tải với động học của phản ứng hoá học có ý nghĩa rất lớn (macrokinetic).

Tính toán thiết kế thiết bị phản ứng hoá học còn phải thấy rằng, mỗi dạng thiết bị phản ứng cho một phương thức tiến hành phản ứng rất khác nhau vì cấu trúc dòng và phương thức trao đổi nhiệt, quan hệ về năng lượng nhiệt trong các loại thiết bị phản ứng hoá học cũng rất khác nhau. Cho nên phải dựa trên cơ sở của cả các *phương trình cân bằng chất, cân bằng năng lượng nhiệt và cân bằng xung lượng của hệ thống* mà tiến hành các phép tính toán. Ngoài động học của phản ứng hoá học, phải chú ý thích đáng đến cấu trúc dòng, phương thức vận tải nhiệt, vận tải chất trong hệ và chế độ nhiệt độ (hệ đẳng nhiệt, đoạn nhiệt...), chúng là những yếu tố đóng vai trò nhất định tạo nên năng suất của thiết bị.

Những điều đã trình bày sơ lược trên, cho thấy những yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến quá trình phản ứng hoá học trong công nghiệp và cũng cho thấy rằng lĩnh vực học thuật : “Thiết bị phản ứng trong công nghệ hoá học” là một lĩnh vực phức tạp, bao hàm kiến thức của nhiều bộ phận khoa học khác nhau, chính vì vậy mà chỉ mới trong những năm rất gần đây (khoảng 30 năm trở lại) lĩnh vực học thuật này mới được hình thành, được hệ thống hoá như một bộ phận của lĩnh vực kỹ thuật công nghệ hoá học (chemical engineering)

Giáo trình “Thiết bị phản ứng trong công nghệ hoá học” là một bộ phận không tách rời của tập hợp các giáo trình đào tạo chuyên môn thuộc ngành Máy & Thiết bị Công nghiệp Hoá chất - Dầu khí của Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội và cũng như những giáo trình chuyên ngành khác, nhằm cung cấp cho sinh viên những kiến thức cơ bản trong lựa chọn, thiết kế, tính toán và điều khiển tối ưu của các thiết bị phản ứng hoá học trong công nghiệp. Trong khuôn khổ của nó, giáo trình chưa thể đề cập được hết những lĩnh vực chuyên sâu, riêng biệt như các thiết bị phản ứng quang hoá, các thiết bị phản ứng điện hoá, nhưng trên những kiến thức cơ bản có được từ giáo trình này người đọc có thể tự tìm hiểu để mở rộng và đi sâu thêm vào các lĩnh vực đó.

II. PHÂN LOẠI CÁC HỆ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Như đã trình bày ở trên, các phương pháp tính toán trong lĩnh vực, quá trình và thiết bị phản ứng hoá học nhằm xác lập một hệ thống thiết bị công nghiệp để tiến hành quá trình phản ứng hoá học. Để thực hiện nhiệm vụ đó, trước hết về phương diện vật lý, phải chú ý đến cấu trúc pha, chế độ nhiệt của hệ thống.

Với quan điểm đó, người ta chia ra:

Hệ phản ứng là *đồng thể*: Khi toàn bộ khối phản ứng nằm trong một pha duy nhất và hệ là *dị thể* khi các chất tham gia vào quá trình phản ứng tổng thể ở trong nhiều pha khác nhau. Đây cũng là trường hợp điển hình cho hầu hết các phản ứng xúc tác. Khi đó, ít nhất chất xúc tác nằm trong những pha khác với pha chứa các chất phản ứng.

Về phương thức tiến hành phản ứng, người ta phân chia ra quá trình phản ứng liên tục hay gián đoạn. Trong đó các quá trình *gián đoạn* thường được tiến hành trong các hệ (thiết

bị phản ứng) *kín*, trong khi ở quá trình *liên tục* sự chuyển hoá xảy ra trong một *hệ mở* với những thông số công nghệ chủ yếu là không đổi (theo thời gian).

Theo sự phân bố nhiệt độ trong suốt quá trình chuyển hoá người ta phân chia ra quá trình *đẳng nhiệt*, khi đó nhờ vào sự trao đổi nhiệt giữa vùng phản ứng và môi trường bên ngoài, mà nhiệt độ của khối phản ứng không thay đổi trong suốt quá trình.

Quá trình gọi là *đoạn nhiệt* khi nhiệt độ của khối phản ứng tăng hay giảm một cách tương ứng với sự tăng lên của độ chuyển hoá, ứng với quá trình phản ứng toả nhiệt hay thu nhiệt. Hay nói một cách khác, trong hệ đoạn nhiệt không có sự trao đổi nhiệt cưỡng bức giữa vùng phản ứng với môi trường bên ngoài.

Hệ được gọi là đa nhiệt khi nhiệt độ của thiết bị phản ứng được khống chế theo một chương trình nào đó thông qua cấp nhiệt cho hệ hay rút nhiệt ra khỏi hệ theo yêu cầu. Nhiệt độ của hệ đoạn nhiệt có thể khác nhau theo thời gian và không gian của vùng phản ứng...

Trong tính toán, thiết kế thiết bị phản ứng hoá học người ta còn phải chú ý rằng hệ phản ứng là đơn giản hay phức tạp.

Hệ phản ứng gọi là *đơn giản* khi trong hệ chỉ xảy ra một phản ứng hoá học và ở đây thông qua sự thay đổi nồng độ của một cấu tử duy nhất cũng đủ để mô tả một cách hoàn chỉnh quá trình phản ứng hoá học. Hệ được gọi là *phức tạp* khi trong hệ đồng thời xảy ra nhiều phản ứng hoá học và để mô tả độ chuyển hoá trong một hệ như vậy, cũng cần đến một số phương trình toán học.

Một vấn đề nữa hết sức quan trọng trong việc phân loại các hệ phản ứng hoá học đó là cấu trúc dòng trong thiết bị, nó thể hiện khả năng khuấy trộn các cấu tử tham gia phản ứng, hay tổn thất áp lực trong thiết bị phản ứng. Tất cả những điều đã nêu ra ở trên đây đều bị chi phối, ràng buộc bởi cấu trúc dòng trong thiết bị phản ứng.

Trong phạm vi giáo trình này người ta chia thiết bị phản ứng theo hai quan điểm:

- Theo phản ứng hoá học chia ra hệ đồng thể và dị thể.
- Theo loại thiết bị phản ứng, được chia với quan điểm khác nhau về cấu trúc dòng và có hai loại thiết bị có cấu trúc dòng lý tưởng cơ bản: thiết bị phản ứng kiểu *đẩy lý tưởng* và *khuấy lý tưởng*.

Những yếu tố khác như : loại hình phản ứng hoá học (phản ứng đơn giản hay phức tạp), loại hình phân bố nhiệt độ,... sẽ chỉ là những điểm cần chú ý thêm khi tính toán một quá trình hay một thiết bị cụ thể.

Chương 1

QUAN ĐIỂM KINH TẾ TRONG TIẾN HÀNH CÁC QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC

Tối ưu hoá các quá trình sản xuất trong công nghiệp hoá học ở một địa điểm cho trước với một nguồn nguyên liệu nhất định và với những điều kiện kỹ thuật công nghệ nào đó, là một lĩnh vực học thuật quan trọng của các cán bộ KHKT và kinh tế trong ngành công nghiệp hoá học, mà mục tiêu cuối cùng của nó là tạo ra những sản phẩm công nghiệp có chất lượng cao, giá thành hạ.

Tối ưu hoá quá trình công nghệ hoá học không chỉ quan trọng để quyết định một giải pháp công nghệ và do đó là để lựa chọn, mua sắm các thiết bị mới tương ứng mà là một nhiệm vụ thường xuyên trong cả quá trình sản xuất, nhằm thích hợp với hoàn cảnh thị trường và do đó nâng cao không ngừng chất lượng sản phẩm cũng như hạ giá thành sản phẩm.

I. KHÁI NIỆM CHUNG

Mục tiêu của bài toán tối ưu các quá trình công nghệ hoá học thường là tìm những điều kiện sản xuất để đạt được giá thành sản phẩm hợp lý nhất. Với mục tiêu đó, bài toán tối ưu thường gọi là bài toán tối ưu kinh tế. Mặt khác mục tiêu của tối ưu hoá quá trình cũng có thể là một mục đích kỹ thuật công nghệ, chẳng hạn để đạt hiệu suất sử dụng nguyên liệu là cực đại, khi đó ta có bài toán tối ưu công nghệ.

Ta hiểu “tối ưu hoá” là đi tìm các cực trị, nghĩa là các trạng thái tốt nhất của hệ thống công nghệ và do đó rõ ràng bài toán tối ưu chỉ có thể đặt ra khi bài toán mô tả hệ có những lời giải, và ta có thể đánh giá được các lời giải đó để lựa chọn được lời giải hợp lý, mô tả trạng thái tối ưu.

Trong các bậc chuyển hoá của những hệ thống công nghệ hoá học, những nhân tố ảnh hưởng lớn nhất lên nghiệm của bài toán tối ưu được gọi là các thông số định lượng, bao gồm: nồng độ, áp suất, nhiệt độ và do đó nhiệm vụ của phương pháp tối ưu hoá là tìm bộ thông số công nghệ để hàm mục tiêu: chẳng hạn giá thành sản xuất, lợi nhuận,... đạt cực trị.

Bên cạnh các thông số định lượng, trong phương pháp tối ưu hoá còn phải kể đến các thông số định tính, chúng không thay đổi một cách hệ thống nhưng ảnh hưởng lên quá trình,

chẳng hạn: độ phân tán của các phần tử rắn khi phản ứng xảy ra trong huyền phù, ảnh hưởng của loại hình thiết bị phản ứng lên tiến trình phản ứng hoá học và do đó ảnh hưởng lên độ chuyển hoá, độ lựa chọn, chất lượng sản phẩm.

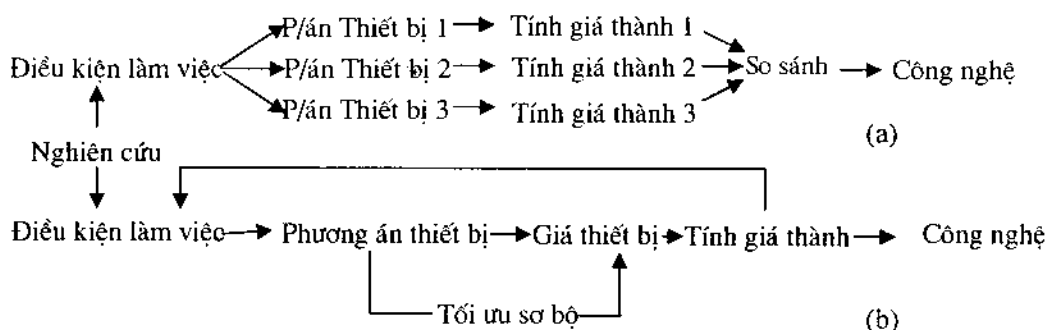
Cơ sở khoa học của bài toán tối ưu trong công nghệ hoá học là các tri thức về cân bằng của quá trình, các hiểu biết về vận tốc của các quá trình vận tải (chất, năng lượng, xung lượng...) và sự hiểu biết đến mức có thể nhất về động học của phản ứng hóa học.

Riêng về động học của quá trình hoá học, để phục vụ cho bài toán tối ưu không thể có những mô tả động học kỹ lưỡng, chính xác về phương diện hoá lý mà thường xây dựng những mô tả giản đơn, mang tính tổng thể có thể thông qua thống kê toán học, nhằm đưa ra ảnh hưởng tổng hợp của các yếu tố công nghệ (chẳng hạn nồng độ, nhiệt độ,...) lên độ chuyển hoá hiệu suất mà không chú ý đến các quá trình hoá lý riêng biệt. Từ mô tả toán học quá trình, người ta tối ưu hoá các bộ thông số công nghệ để hàm mục tiêu đạt cực trị.

Để tổ chức việc giải quyết bài toán tối ưu, hiện nay tồn tại hai phương pháp: phương pháp lập và phương pháp nối tiếp.

Phương pháp nối tiếp giải quyết bài toán trong từng giai đoạn một, cho đến cuối cùng so sánh các kết quả với nhau và chỉ cho phép chọn được kết quả hợp lý nhất trong số đó. Kết quả đó không có khả năng tác động trở lại bước tối ưu nhất.

Ở phương pháp lập đòi hỏi một sự phối hợp chặt chẽ giữa các nhà hoá học, các kỹ sư công nghệ hoá học và chủ đầu tư. Ngay trong những thí nghiệm và tính toán đầu tiên cũng đã cho ta những kết quả về những yếu tố ảnh hưởng quan trọng nhất lên giá thành sản phẩm (chẳng hạn độ suy nguyên liệu, nồng độ đã chọn, nhiệt độ,...) và những thí nghiệm tiếp theo trong phòng thí nghiệm và ở quy mô triển khai sẽ luôn dựa vào những kết quả ban đầu đó. Phép lập đó lặp lại cho đến khi đạt được chẳng hạn một giá thành thấp nhất của sản phẩm.



Hình1-1: Phương pháp tối ưu trong công nghệ hoá học:
 (a): phương pháp nối tiếp;
 (b): phương pháp lập.

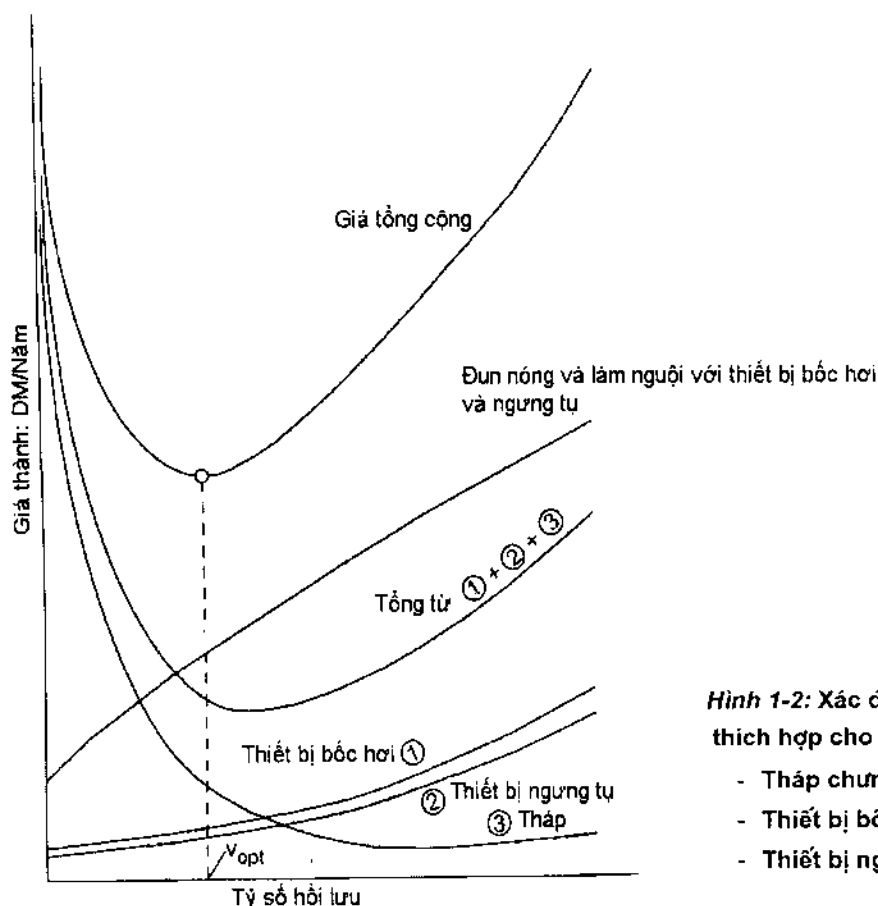
Ở mỗi bậc tối ưu sơ bộ phải quan tâm cả đến chẳng hạn số thiết bị, giải pháp công nghệ như chọn loại thiết bị phản ứng, phương pháp công nghệ phân riêng, kỹ thuật truyền nhiệt, và chọn vật liệu để chế tạo thiết bị cho hệ thống và cho mỗi bậc của hệ công nghệ.

II. TỐI ƯU HOÁ GIÁ THÀNH SẢN XUẤT CỦA MỘT GIAI ĐOẠN CÔNG NGHỆ KHI CÁC LOẠI HÌNH GIÁ THÀNH RIÊNG PHỤ THUỘC KHÁC NHAU VÀO CÁC BIẾN CÔNG NGHỆ

Giá thành sản xuất là một hàm của các thông số công nghệ trong đó loại hình giá thành này có thể tăng và loại hình giá thành khác lại có thể giảm theo các biến công nghệ.

Xét một tháp chưng luyện liên tục và hãy tìm số hồi lưu thích hợp (tối ưu). Rõ ràng nếu như số hồi lưu càng lớn thì tiết kiệm được số đĩa của tháp nhưng sẽ tốn năng lượng để bốc hơi lại, để làm nguội, ngưng tụ, ..., và ngược lại.

Cho nên để giải quyết vấn đề, trước hết người ta tính các giá thành riêng, sau đó đem tổng hợp các giá thành riêng lại (hình 1-2).



Hình 1-2: Xác định tỷ số hồi lưu thích hợp cho các loại thiết bị:

- Tháp chưng luyện;
- Thiết bị bốc hơi;
- Thiết bị ngưng tụ.

Cũng có thể xét thêm một trường hợp khác, ví dụ xác định mật độ dòng tối ưu cho phản ứng điện phân dung dịch NaCl bằng phương pháp catot thủy ngân. Đã biết rằng với một hệ thống thiết bị điện phân cho trước, vận tốc phản ứng phụ thuộc vào cường độ dòng điện, và năng suất của thiết bị theo định luật Faraday cũng chỉ phụ thuộc vào cường độ dòng điện I. Vấn đề đặt ra là để đạt một năng suất nhất định nên dùng ít thiết bị điện phân với mật độ dòng lớn hay dùng nhiều thiết bị điện phân mà dùng mật độ dòng nhỏ.

Với một loại thùng điện phân với diện tích điện cực cố định, ta tính được dòng tải tối ưu và từ đó tính được số thùng điện phân cần thiết để đảm bảo năng suất yêu cầu.

Đầu tư cho thùng điện phân dùng thủy ngân khoảng:

300 USD/tấn chlore với thiết bị 450 t / ngày đêm.

485 USD/tấn chlore với thiết bị 50 t / ngày đêm.

Các thùng điện phân hiện đại có thể chịu tải đến 100 – 150 kA và có năng suất 1800 – 3900 tấn chlore / năm.

Trên cơ sở năng suất cần thiết có thể ghép một số thùng điện phân song song hay nối tiếp.

Với một năng suất yêu cầu, giá thành điện tiêu hao tỷ lệ thuận với mật độ dòng, nhưng vốn đầu tư và tiêu hao để bảo dưỡng, vận hành ... lại giảm. Do đó cường độ dòng điện tối ưu sẽ phải tương ứng với cực tiểu của tổng hai hàm số: giá thành điện năng $f_1(I)$ và các giá thành khác phụ thuộc vào cường độ dòng điện $f_2(I)$.

Nếu gọi p_s là giá tiền 1 kWh điện năng:

t: thời gian;

I: cường độ dòng điện;

V_p : điện thế điện phân trong thùng;

R_i : điện trở trong của thùng điện phân;

z: số thùng điện phân sử dụng;

thì rõ ràng có:

$$f_1(I) = (V_p + IR_i).It.p_s.z \quad (a)$$

Nếu như trong tất cả mọi điều kiện, lượng chlore sản xuất ra phải đảm bảo như nhau thì tích $I.z$ phải là một hằng số nghĩa là.

$$I.z = \text{const} = H \quad (b)$$

Do đó:

$$f_1(I) = H \cdot (V_p + IR_i).t.p_s \quad (c)$$

nghĩa là giá thành năng lượng điện là một hàm bậc nhất của cường độ dòng điện I .

Giá thành đầu tư, sửa chữa và vận hành cho toàn bộ hệ thống là tích của số thùng điện phân sử dụng z và giá thành K_z phải tiêu phí cho mỗi thùng trong thời gian t , nghĩa là có thể viết :

$$f_2(I) = K_z \cdot z = K_z \cdot \frac{\text{const}}{I} \quad (d)$$

nghĩa là $f_2(I)$ lại tỷ lệ nghịch với cường độ dòng điện I .

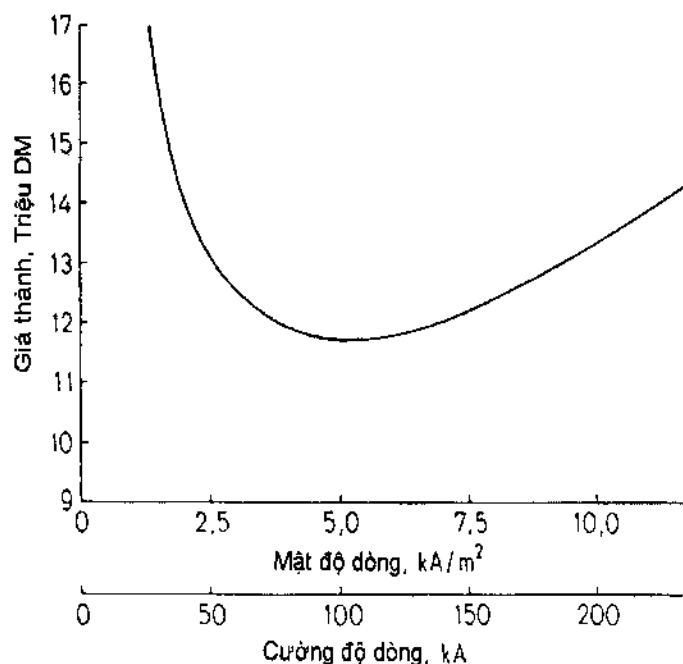
Giá thành sản phẩm sẽ cực tiểu khi:

$$\frac{df_1(I)}{dI} + \frac{df_2(I)}{dI} = 0 \quad (e)$$

theo điều kiện (e) ta có cường độ dòng điện tối ưu là:

$$I_{\text{opt}} = \text{const} \sqrt{\frac{K_z}{R_i \cdot t \cdot p_s}} \quad (g)$$

Trên hình 1-3 cho thấy sự phụ thuộc của giá thành sản xuất vào mật độ dòng. Đó là một hàm không đối xứng và khi $I > I_{\text{opt}}$, giá thành tăng chậm hơn là khi $I < I_{\text{opt}}$. Do đó ngày nay để đáp ứng nhu cầu chlorine người ta cũng dùng mật độ dòng cao hơn mật độ dòng tối ưu.



Hình. 1-3: Giá thành $f_1(I) + f_2(I)$ tính theo triệu DM phụ thuộc vào mức độ tải ở thiết bị điện phân thuỷ ngân 51 thùng (20 m²/thùng).

III. ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC THÔNG SỐ CÔNG NGHỆ LÊN GIÁ THÀNH SẢN PHẨM

Như đã trình bày, trong các phương pháp tối ưu hoá quá trình công nghệ hoá học buộc phải tiến hành liên tiếp các bước lập “tối ưu sơ bộ” trong đó bao hàm nhiều vấn đề. Kể từ lựa chọn phương thức trao đổi nhiệt, chất làm lạnh, đến chọn loại thiết bị phản ứng phù hợp với quá trình,... và chính giải quyết những vấn đề trong phạm vi tối ưu sơ bộ là nhiệm vụ chính yếu nhất của lĩnh vực tiến hành công nghệ các quá trình phản ứng hoá học.

Những thông số cơ bản quan trọng nhất của quá trình hoá học là:

- a) Độ chuyển hoá;
- b) Nồng độ các chất phản ứng;
- c) Nhiệt độ và phân bố nhiệt độ trong thiết bị phản ứng;
- d) Năng suất thiết bị tính theo nguyên liệu.

Ngoài ra còn phải kể đến những thông số khác có ảnh hưởng đến nồng độ cũng như phân bố nồng độ các chất trong thiết bị, đó là:

- e) Áp suất chung của hệ khi phản ứng xảy ra trong pha khí hoặc sự bổ sung khí trơ;
- f) Tương quan giữa các cấu tử phản ứng;
- g) Sự khuấy trộn khối phản ứng trong thiết bị và số phản ứng xảy ra trong hệ;
- h) Cung cấp hay rút một hoặc một số cấu tử của hệ ở một hay nhiều vị trí trong hệ cũng như phương thức cung cấp chất phản ứng, đặc biệt ở những hệ dị thể.

Để có thể xem xét ảnh hưởng của các thông số lên giá thành sản xuất, trước hết ta phải hiểu và thống nhất các khái niệm chung của kỹ thuật tiến hành các quá trình phản ứng hoá học.

3.1. Các khái niệm cơ bản của quá trình phản ứng hoá học

Như đã giới thiệu ở trên, quá trình phản ứng hoá học là một quá trình công nghệ rất phức tạp, tổng hợp giữa quá trình vận tải chất, năng lượng và phản ứng hoá học. Vì vậy các khái niệm, định nghĩa trong lĩnh vực này cũng phải hết sức rõ ràng. Theo các quy tắc IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) kết hợp với những kí hiệu truyền thống đã được dùng trong nhiều tài liệu, ở đây định nghĩa một số khái niệm và đại lượng trong lĩnh vực “quá trình và thiết bị” phản ứng hoá học như sau:

Thiết bị phản ứng là thiết bị dùng để tiến hành quá trình phản ứng hoá học.

Hỗn hợp chất trong thiết bị phản ứng mà trong đó các phản ứng hoá học xảy ra được gọi là khối phản ứng hay hỗn hợp phản ứng.

Khối phản ứng bao gồm các cấu tử phản ứng có chất phản ứng và các chất kèm theo chẳng hạn như dung môi, khí mang,... Các chất xúc tác, chất điều chỉnh phản ứng, môi trường đệm... cũng là những chất kèm theo, không phải là chất phản ứng.

Dưới tác dụng của phản ứng hoá học, các chất phản ứng chuyển hoá thành sản phẩm của phản ứng và cũng nằm trong khối phản ứng.

Thành phần của khối phản ứng chiếm được gọi là không gian phản ứng hay thể tích vùng phản ứng V_R .

Các thiết bị phản ứng có thể:

- + làm việc gián đoạn;
- + làm việc liên tục;
- + làm việc bán liên tục.

Bảng I-1: Ký hiệu thành phần các cấu tử trong khối phản ứng

	Thành phần	Nồng độ tương ứng
Lượng chất theo mol	$x_i = n_i / \sum n_i$	$C_i = n_i / V_R \text{ [mol/m}^3 \text{]}$
	phần mol của cấu tử thứ i	nồng độ của cấu tử thứ i tính theo mol
Lượng chất theo khối lượng	$w_i = m_i / \sum m_i$	$\rho_i = m_i / V_R \text{ [kg/m}^3 \text{]}$
	phần khối lượng cấu tử thứ i	ρ_i gọi là mật độ riêng của cấu tử i
Lượng chất theo áp suất	$p_i = x_i \cdot p \text{ [bar]}$	
	áp suất riêng phần của cấu tử i	

Dòng vật liệu cấp vào thiết bị ở các quá trình liên tục và bán liên tục là lượng chất được đưa vào thiết bị phản ứng trong một đơn vị thời gian. Dòng vật liệu cấp vào thiết bị có thể bao gồm toàn bộ khối phản ứng và cũng có thể là một cấu tử nào đó.

- + Dòng thể tích vật liệu cấp vào $\dot{V}^o \text{ m}^3/\text{s}$;
- + Dòng khối lượng vật liệu cấp vào (một cấu tử thứ i) $\dot{m}_i^o$ và $\sum \dot{m}_i^o = \dot{m}^o \text{ kg/s}$;

hoặc $\dot{n}_i^o$ và $\sum \dot{n}_i^o = \dot{n}^o \text{ mol/s}$.

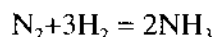
Thông thường dòng cấp nguyên liệu vào thiết bị được gọi là năng suất của thiết bị (tính theo nguyên liệu).

Dòng vật liệu tháo ra khỏi thiết bị cũng tương tự như dòng cấp vào và ký hiệu tương ứng là $\dot{V}^E$, $\dot{m}_i^E$ ($\sum \dot{m}_i^E = \dot{m}^E$) và $\dot{n}_i^E$ ($\sum \dot{n}_i^E = \dot{n}^E$).

Kí hiệu v_i là hệ số tỷ lượng của cấu tử A_i trong phương trình hoá học, $v_i > 0$ khi A_i là sản phẩm phản ứng và $v_i < 0$ khi A_i là chất phản ứng, ta có:

$$\sum_{i=1}^N v_i \cdot A_i = 0$$

Ví dụ:



$$A_1 = N_2 \quad v_1 = -1 \quad M_1 = 28$$

$$A_2 = H_2 \quad v_2 = -3 \quad M_2 = 2$$

$$A_3 = NH_3 \quad v_3 = +2 \quad M_3 = 17$$

Sự thay đổi số mol của cấu tử A_i trong quá trình phản ứng đặc trưng cho độ tiến triển của phản ứng:

$$X = \frac{n_i - n_{i0}}{v_i} \quad (1.1)$$

X gọi là độ tiến triển của phản ứng và là đại lượng đặc trưng của một phản ứng hoá học. Thông qua đại lượng X ta có thể tính được số mol và dĩ nhiên là khối lượng của cấu tử A_i nào đó trong hỗn hợp.

$$n_i = n_{i0} + v_i \cdot X$$

hay

$$m_i = m_{i0} + v_i \cdot M_i$$

và khi trong hệ xảy ra nhiều phản ứng hoá học thì:

$$\sum_{i=1}^N v_{ji} A_i = 0$$

và

$$n_i = n_{i0} + \sum_{j=1}^M v_{ij} \cdot X_j$$

$$m_i = m_{i0} + M_i \cdot \sum_{j=1}^M v_{ij} \cdot X_j$$

$j = \overline{1, M}$ là số các phản ứng hoá học trong hệ. Các đại lượng dung độ: số mol của các cấu tử, khối lượng các cấu tử, độ tiến triển của phản ứng, ... không đo trực tiếp được trong tiến trình phản ứng, mà để theo dõi phản ứng người ta phải sử dụng các đại lượng cường độ.

Khi trong hệ chỉ có một phản ứng hoá học với độ tiến triển của phản ứng X nghĩa là với hệ đơn giản, ta có định nghĩa:

$$\xi = \frac{X}{V} \quad (1.2)$$

hoặc:

$$\xi' = \frac{X}{m}, \quad \xi'' = \frac{X(V)}{n_0(V)} = \frac{\xi'}{C_0}$$

với

$$n_0 = \sum_{i=1}^N n_{i0}$$

Bằng định nghĩa sự biến thiên của phản ứng ξ , ta có thể tính được nồng độ của các cấu tử như là những hàm của một biến ξ duy nhất :

$$n_j = n_{j0} + v_j \cdot X \Rightarrow C_i = C_{i0} + v_i \xi \quad (\text{với } V = \text{const}) \quad (1.3)$$

hoặc

$$C = C_0 + \bar{v} \cdot \xi$$

với

$$C = \sum_{i=1}^N C_i, \quad C_0 = \sum_{i=1}^N C_{i0}; \quad \bar{v} = \sum_{i=1}^N v_i$$

Nếu xét hàm lượng của các cấu tử, ta có :

$$x_i = \frac{C_i}{C} = \frac{C_{i0} + v_i \xi}{C_0 + (\sum_{i=1}^N v_i) \xi} = \frac{x_{i0} + v_i \xi''}{1 + (\sum_{i=1}^N v_i) \xi''} \quad (1.4)$$

(Biểu thức(1.4) cũng cho ta thấy rằng nếu như $\sum_{i=1}^N v_i \neq 0$ thì cả hàm lượng của khí trơ trong hỗn hợp cũng sẽ thay đổi).

Nếu như hệ phản ứng là phức tạp nghĩa là trong hệ đồng thời xảy ra M phản ứng hoá học, thì với một phản ứng hoá học thứ j thì có độ tiến triển là X_j , ta có:

$\xi_j = X_j/V$; $\xi'_j = X_j/m$ và $\xi''_j = X_j/n_0$, và nồng độ của một cấu tử tham gia tất cả các phản ứng hoá học sẽ là:

$$C_i = C_{i0} + \sum_{j=1}^M v_{ij} \xi_j \quad (1.5)$$

hoặc:

$$x_i = \frac{x_{i0} + \sum_{j=1}^M v_{ij} \cdot \xi''_j}{1 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M v_{ij} \cdot \xi''_j} \quad (1.6)$$

Thời gian phản ứng trong một thiết bị làm việc gián đoạn là thời gian khối phản ứng nằm trong thiết bị, với thiết bị gián đoạn thời gian làm việc của thiết bị còn phải kể đến thời

gian chết, tức là thời gian để nạp nguyên liệu, tháo sản phẩm và làm sạch thiết bị, thường ký hiệu là “ t_{ch} ”.

Với thiết bị làm việc liên tục, ta có khái niệm thời gian lưu trong vùng phản ứng và thường dùng đại lượng thời gian lưu trung bình “ τ ”.

Độ chuyển hoá U_k là lượng chất được chuyển hoá tính từ thời điểm $t = 0$. Thông thường độ chuyển hoá được tính theo một chất phản ứng được chọn trong tương quan tỷ lượng hoá học với chất khác, và được gọi là cấu tử chìa khoá:

$$U_K = \frac{n_K^o - n_K}{n_K^o} = \frac{C_K^o \cdot V_R^o - C_K \cdot V_R}{C_K^o \cdot V_R^o} = \frac{m_K^o - m_K}{m_K^o} \quad (1.7)$$

Với n_K^o , C_K^o , m_K^o là lượng cấu tử k cũng như nồng độ của nó tại $t = 0$.

Với thiết bị làm việc liên tục thì:

$$U_K = \frac{\dot{n}_K^o - \dot{n}_K}{\dot{n}_K^o} = \frac{C_K^o \cdot \dot{V}_R^o - C_K \cdot \dot{V}}{C_K^o \cdot \dot{V}_R^o} = \frac{\dot{m}_K^o - \dot{m}_K}{\dot{m}_K^o} \quad (1.8)$$

$\dot{n}_K^o$, $\dot{m}_K^o$ là lượng chất k (hay khối lượng của nó) tại đầu vào của thiết bị phản ứng.

Hiệu suất A_p của một sản phẩm P được hình thành từ chất phản ứng K là:

$$A_p = \frac{n_p - n_p^o}{n_K^o} \cdot \frac{|v_K|}{v_p} \text{ với thiết bị gián đoạn} \quad (1.9)$$

$$A_p = \frac{\dot{n}_p - \dot{n}_p^o}{\dot{n}_K^o} \cdot \frac{|v_K|}{v_p} \text{ với thiết bị liên tục} \quad (1.10)$$

v_K và v_p là hệ số tỷ lượng của cấu tử thứ K và cấu tử thứ P trong phương trình hoá học. Rõ ràng trường hợp trong hệ chỉ có một phản ứng hoá học duy nhất, độ chuyển hoá U_k và hiệu suất A_p là đồng nhất.

Mỗi một phản ứng hoá học đều hướng tới trạng thái cân bằng, độ chuyển hoá của bất kỳ một cấu tử nào trong hệ về phương diện nhiệt động cũng bị giới hạn bởi trạng thái cân bằng đó. Độ chuyển hoá đó, ta gọi là *độ chuyển hoá cân bằng* $U_{k,cb}$.

$$U_{k,cb} = \frac{\dot{n}_k^o - \dot{n}_{k,cb}}{\dot{n}_k^o} \quad (1.11)$$

$$\text{hoặc với thiết bị gián đoạn: } U_{k,cb} = \frac{\dot{n}_k^o - n_{k,cb}}{n_k^o} \quad (1.12)$$

Tương tự:

$$A_{p,cb} = \frac{\dot{n}_{p,cb} - \dot{n}_p^o}{\dot{n}_k^o} \cdot \frac{|v_k|}{v_p} \quad (1.13)$$

hoặc:

$$A_{p,cb} = \frac{n_{p,cb} - n_p^o}{n_k^o} \cdot \frac{|v_k|}{v_p} \quad (1.14)$$

Thông thường, trên nhiều tài liệu người ta gọi tỷ số giữa độ chuyển hoá thật, hoặc hiệu suất trên độ chuyển hoá cân bằng, hiệu suất cân bằng là độ chuyển hoá tương đối và hiệu suất tương đối:

$$U_{k,td} = \frac{U_k}{U_{k,ch}} \quad (1.15)$$

$$A_{p,td} = \frac{A_p}{A_{p,cb}} \quad (1.16)$$

Với hệ có nhiều phản ứng hoá học, chẳng hạn hệ phản ứng song song hoặc nối tiếp, từ một chất phản ứng có thể tạo thành nhiều sản phẩm. Ở đây ta có khái niệm độ lựa chọn của một sản phẩm p là tỷ số giữa lượng chất P và lượng chất phản ứng k thực tế đã chuyển hoá, trong tương quan với phương trình tỷ lượng hoá học.

$$S_p = \frac{n_p - n_p^o}{n_k^o - n_k} \cdot \frac{|v_k|}{v_p} \text{ với thiết bị gián đoạn} \quad (1.17)$$

và

$$S_p = \frac{\dot{n}_p - \dot{n}_p^o}{\dot{n}_k^o - \dot{n}_k} \cdot \frac{|v_k|}{v_p} \text{ với thiết bị liên tục} \quad (1.18)$$

Trường hợp trong hệ chỉ có một phản ứng hoá học độc lập, độ lựa chọn $S_p = 1$.

Dem kết hợp các phương trình 7, 9, và 17 cũng như 8, 10 và 18 ta có:

$$A_p = S_p \cdot U_k$$

Nếu như trong dòng nguyên liệu vào thiết bị liên tục cũng như trong nguyên liệu ở thiết bị gián đoạn không chứa sản phẩm P hay $\dot{n}_p^o = 0$; $n_p^o = 0$ thì từ (1.17) và (1.18) ta có:

$$n_p = S_p (n_k^o - n_k) \frac{v_p}{|v_k|} \text{ cho thiết bị gián đoạn} \quad (1.20)$$

$$\text{và } \dot{n}_p = S_p (\dot{n}_k^o - \dot{n}_k) \frac{v_p}{|v_k|} \text{ cho thiết bị liên tục} \quad (1.21)$$

Lượng sản phẩm P sản xuất được tương ứng với độ chuyển hoá U_k và độ lựa chọn S_p là:

$$n_p^E = n_k^o \cdot S_p \cdot U_k \cdot \frac{V_p}{|V_k|} = n_k^o \cdot A_p \cdot \frac{V_p}{|V_k|} \quad (1.22)$$

Với thiết bị làm việc liên tục, lượng sản phẩm đó trong dòng ra khỏi thiết bị là:

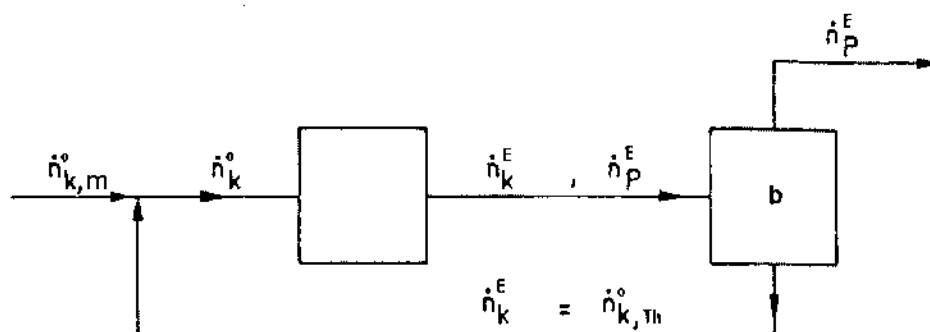
$$\dot{n}_p^E = \dot{n}_k^o \cdot S_p \cdot U_k \cdot \frac{V_p}{|V_k|} = \dot{n}_k^o \cdot A_p \cdot \frac{V_p}{|V_k|} \quad (1.23)$$

Năng suất sản xuất của thiết bị là lượng sản phẩm thu được trong một đơn vị thời gian còn năng lực sản xuất của thiết bị được định nghĩa là lượng sản phẩm sản xuất được trên một đơn vị thể tích của thiết bị (n_p / V_R).

Mức độ tải của thiết bị tính bằng thể tích vật liệu đưa vào một đơn vị thể tích thiết bị hay một đơn vị khối lượng xúc tác. Trong các tài liệu trên thế giới, đại lượng này thường gọi là vận tốc thể tích ký hiệu là S.V (space velocity).

$$S.V = \frac{\dot{V}^o}{V_R} \text{ hay } \frac{\dot{V}^o}{m_s} \quad (1.24)$$

Trường hợp chất phản ứng không chuyển hoá hết trong thiết bị, người ta tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng và có khái niệm hệ số tuần hoàn (hình 1.4).



Hình 1-4: Sơ đồ công nghệ tuần hoàn phản nguyên liệu chưa phản ứng:

a – Thiết bị phản ứng ; b – Thiết bị phân riêng.

Ký hiệu là Φ bằng tỷ số giữa lượng nguyên liệu được tuần hoàn trên lượng nguyên liệu mới đưa vào thiết bị:

$$\Phi = \frac{\dot{n}_{k,Th}^o}{\dot{n}_{k,m}^o} = \frac{\dot{n}_k^E}{\dot{n}_{k,m}^o} \quad (1.25)$$

Dòng nguyên liệu tổng cộng đưa vào thiết bị sẽ là:

$$\dot{n}_k^o = \dot{n}_{k,Th}^o + \dot{n}_{k,m}^o = \dot{n}_{k,m}^o (1 + \Phi) \quad (1.26)$$

Nếu như có:

$$\dot{n}_p = \dot{n}_p^E; \quad \dot{n}_p^o = 0; \quad \dot{n}_k^o = \dot{n}_{k,m}^o$$

thì từ phương trình(1.10) ta có:

$$A_p = \frac{\dot{n}_p^E}{\dot{n}_{k,m}^o} \cdot \frac{|v_k|}{v_p} \quad (1.27)$$

từ phương trình(1.23) với $S_p = 1$ (hệ 1 phản ứng):

$$\dot{n}_p^E = \dot{n}_k^o \cdot U_a \cdot \frac{v_p}{|v_k|} \quad (1.28)$$

và kết hợp các phương trình(1.26, 1.27, 1.28) ta thu được liên quan giữa độ chuyển hoá, hiệu suất và hệ số tuần hoàn:

$$A_p = (1 + \Phi) \cdot U_k \quad (1.29)$$

Rõ ràng nếu như không tuần hoàn nguyên liệu chưa được chuyển hoá $\Phi = 0$ thì trong hệ chỉ có một phản ứng hoá học, trị số của U_k và A_p là như nhau. Trường hợp tuần hoàn toàn phần phần nguyên liệu chưa chuyển hoá dĩ nhiên hiệu suất A_p sẽ đạt cực đại ($A_p = 1$) và khi đó ta có:

$$\Phi = \frac{1}{U_k} - 1 \quad (1.30)$$

chẳng hạn khi $U_k = 0,2$ theo (1.29) để nâng hiệu suất phải có $\Phi = 4$ nghĩa là lượng tuần hoàn gấp 4 lần lượng nguyên liệu mới bổ sung.

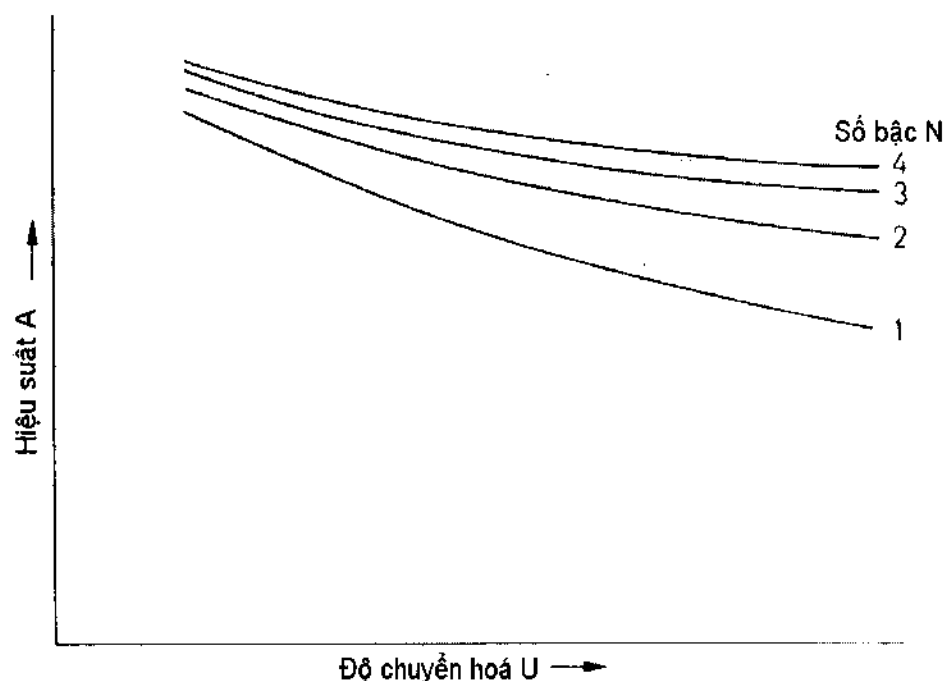
3.2. Độ chuyển hoá - một biến công nghệ ảnh hưởng lên giá thành sản phẩm

Ở mọi phản ứng hoá học, vận tốc quá trình phản ứng sẽ càng chậm khi phản ứng xảy ra càng gần đến trạng thái cân bằng hoặc khi nguyên liệu (chất phản ứng) chuyển hoá gần hoàn toàn. Do đó về nguyên tắc, không thể tiến hành bất kỳ một phản ứng hoá học nào đến hoàn toàn hoặc đạt đến trạng thái cân bằng, vì khi đó vận tốc phản ứng cực kỳ bé và rõ ràng cần phải có thể tích thiết bị lớn vô cùng hoặc thời gian phản ứng cũng là dài vô hạn. Mặt khác, khi phản ứng xảy ra càng sâu (gần đến trạng thái hoàn toàn) thì càng có thể xảy ra những phản ứng phụ, kể cả phản ứng phân huỷ nguyên liệu và sản phẩm thành những sản phẩm phụ không mong muốn, sinh ra yêu cầu phân riêng các sản phẩm phụ đó.

Với một hệ thống thiết bị phản ứng, khi cố định năng suất phải đạt được và các điều kiện công nghệ thì một trong ba đại lượng sau đây:

- Độ chuyển hoá;
- Thể tích thiết bị phản ứng;
- Vận tốc dòng trong thiết bị có thể lựa chọn tự do.

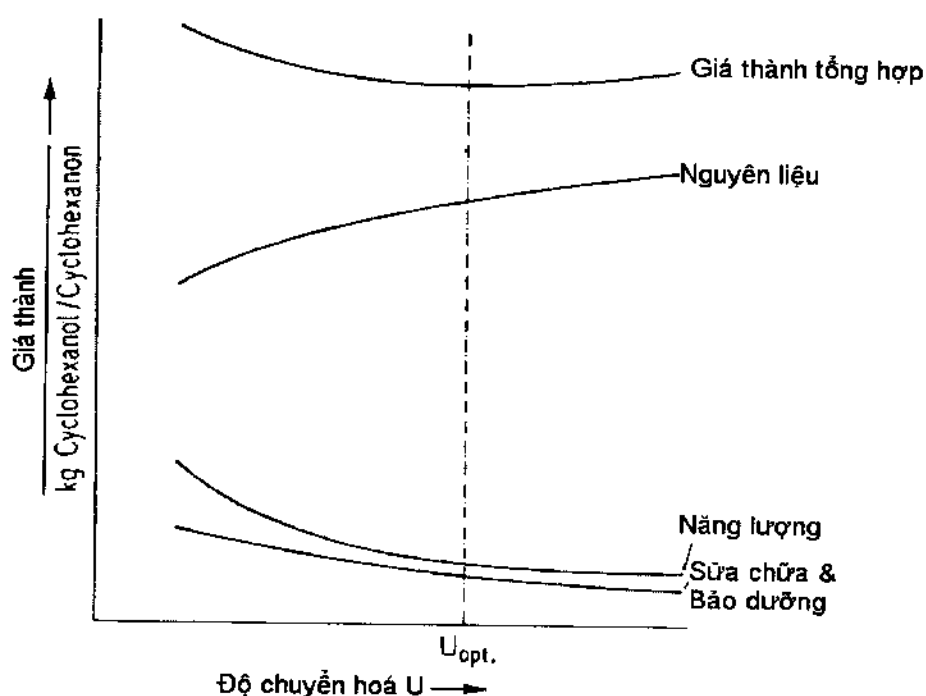
Để xem xét ảnh hưởng của độ chuyển hoá lên giá thành sản xuất, ta nghiên cứu phản ứng oxyhoá cyclohexan bằng không khí để chế tạo hỗn hợp cyclohexanol – cyclohexanon trong sự có mặt của xúc tác cobalt. Sản phẩm phụ không thể tránh khỏi của phản ứng này là các axit tạo thành do oxyhoá sâu. Cho nên phản ứng phải dừng lại khi độ chuyển hoá cyclohexan khoảng 5 – 10%. Vì vậy, hệ thống thiết bị bao gồm nhiều bậc oxy hoá, sau mỗi bậc oxy hoá axit sản phẩm phụ được rửa và sau bậc cuối cùng được trung hoà sau đó đem chưng luyện để được cyclohexan chưa phản ứng đem tuần hoàn lại và sản phẩm là cyclohexanol và cyclohexanon. Sự phụ thuộc của hiệu suất quá trình vào độ chuyển hoá và số bậc oxyhoá trình bày ở hình 1-5.



Hình 1-5. Phụ thuộc hiệu suất oxy hoá cyclohexan thành cyclohexanol – cyclohexanon vào độ chuyển hoá và số bậc oxy hoá.

Giá thành sản xuất bao gồm giá nguyên liệu, năng lượng, chi phí sửa chữa bảo dưỡng hàng năm và đầu tư. Sự phụ thuộc của các tiêu hao riêng đó vào độ chuyển hoá trình bày trên sơ đồ hình 1-6.

Hình 1-6 cho thấy khi độ chuyển hoá U tăng lên thì chi phí nguyên liệu tăng nhưng giá đầu tư và sửa chữa định kỳ lại giảm. Giá thành tổng cộng cho sản xuất 1 kg hỗn hợp cyclohexanol – cyclohexanon khá bằng phẳng cho một cực tiểu không mấy rõ nét – cho ta trị số độ chuyển hoá tối ưu U_{opt} .

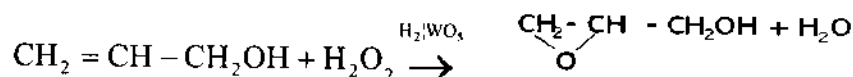


Hình 1-6. Xác định độ chuyển hoá tối ưu cho quá trình oxy hoá cyclohexan.

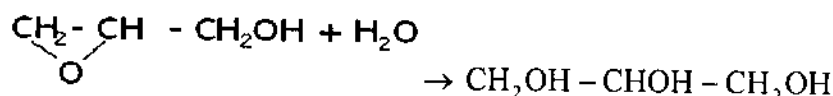
3.3. Thay đổi các thông số công nghệ bằng chia thiết bị phản ứng làm nhiều bậc nối tiếp nhau

Thông thường người ta chia thiết bị phản ứng thành nhiều bậc nối tiếp, nhiệt độ cũng như điều kiện phản ứng trong mỗi bậc cũng khác nhau. Mục tiêu chính của việc chia thành bậc, trước hết là để tách các sản phẩm phụ hoạt động ra khỏi hỗn hợp phản ứng và cũng để thay đổi điều kiện phản ứng trong mỗi bậc.

Ở quá trình oxy hoá cyclo hexan đã nêu ở trên, chia thành bậc chính là để loại acide tạo thành sau mỗi bậc. Cũng có thể lấy ví dụ khác chẳng hạn tổng hợp glycerin bằng oxy hoá rượu allylic nhờ tác nhân oxyhoá H_2O_2 và xúc tác axit perwolframic H_2WO_5 :

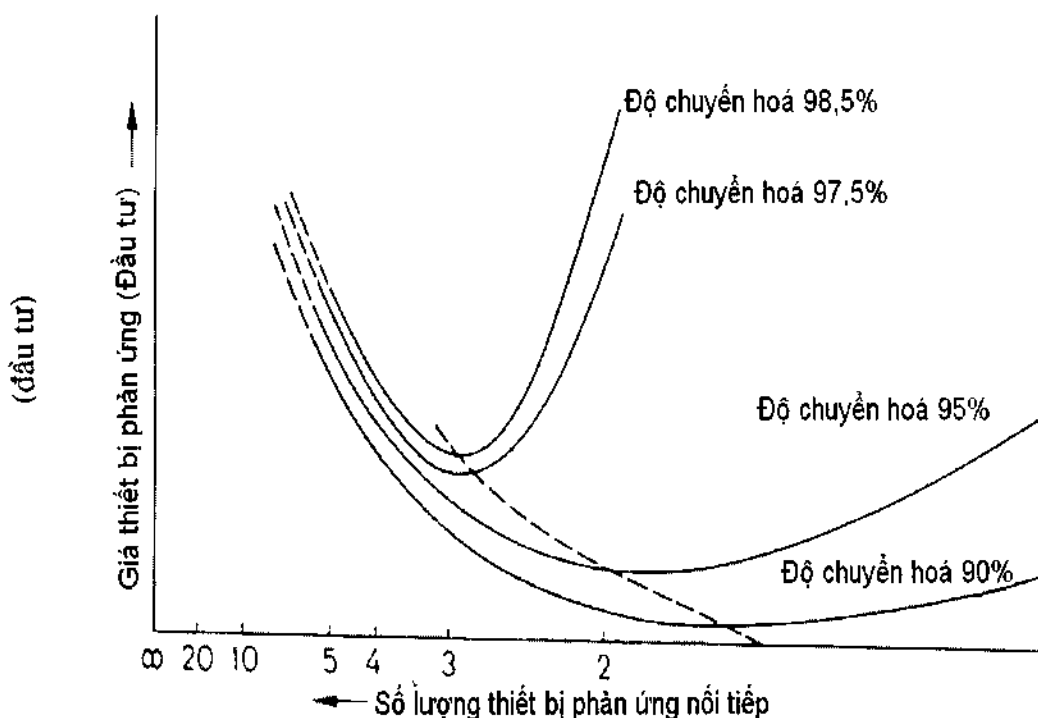


Trong thực tế không phải phản ứng chỉ xảy ra theo sơ đồ trên mà là một hệ phản ứng song song và nối tiếp, chẳng hạn tạo thành acrolein do oxyhoá rượu allylic:



Cho nên trong công nghiệp quá trình được tiến hành trong nhiều thiết bị khuấy ghép nối tiếp. Sau mỗi bậc acrolein được tách ra nhờ chưng chân không. Trong cùng một điều

kiện làm việc (nhiệt độ, nồng độ H_2O_2 , nồng độ rượu allylic, xúc tác, pH của dung dịch...), giá đầu tư phụ thuộc vào số lượng thiết bị ghép nối tiếp và vào độ chuyển hoá H_2O_2 đã lựa chọn theo sơ đồ sau (hình 1.7).



Hình 1-7. Giá thiết bị phản ứng (đầu tư) cho một dãy thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng nối tiếp phụ thuộc vào số thiết bị và độ chuyển hoá.

Đường cong nối các cực trị (đường - - -) cho ta số thiết bị ghép nối tiếp tối ưu phụ thuộc vào độ chuyển hoá H_2O_2 .

Cũng xuất phát trên tư tưởng đó mà ngày nay thay cho việc thải SO_3 sau hấp thụ và do đó thải cả phần SO_2 chưa phản ứng ra không trung, người ta tiến hành oxyhoá SO_2 trên xúc tác V_2O_5 theo 2 bậc bằng cách nâng cao độ chuyển hoá SO_2 nhờ giảm tối đa áp suất riêng phần của SO_3 trong hỗn hợp. Đó gọi là phương pháp tiếp xúc 2 lần. Nội dung của phương pháp là, trước lớp xúc tác cuối cùng, hỗn hợp khí phản ứng được hấp thụ bằng H_2SO_4 96%, và như vậy lượng SO_2 sẽ được chuyển hoá gần như triệt để (đến 99,7% và cao hơn) ở lớp xúc tác cuối cùng, hạn chế việc thải SO_2 ra không trung. Đây cũng là một tiến bộ đáng kể của công nghệ hoá học trong vòng 45 năm qua.

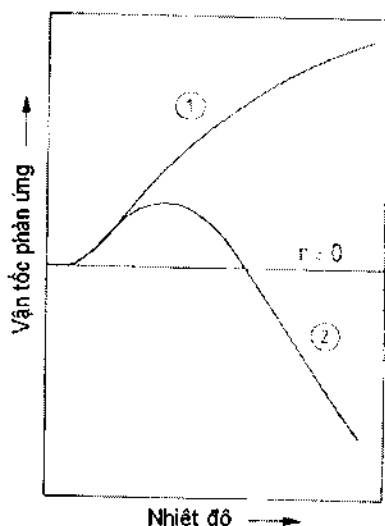
3.4. Nhiệt độ, biến công nghệ quan trọng trong tối ưu quá trình sản xuất công nghệ hoá học

Nhiệt độ là biến công nghệ quan trọng nhất trong tiến hành phản ứng hoá học, chọn được nhiệt độ thích hợp có thể đạt được vận tốc phản ứng lớn và do đó giảm được thể tích

thiết bị, giảm được lượng xúc tác... theo phương trình Arrhenius tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ theo hàm số mũ:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Với một phản ứng đơn giản, không thuận nghịch, vận tốc phản ứng tỷ lệ thuận với $\exp(-E/RT)$ (hình 1-8 - đường cong 1)



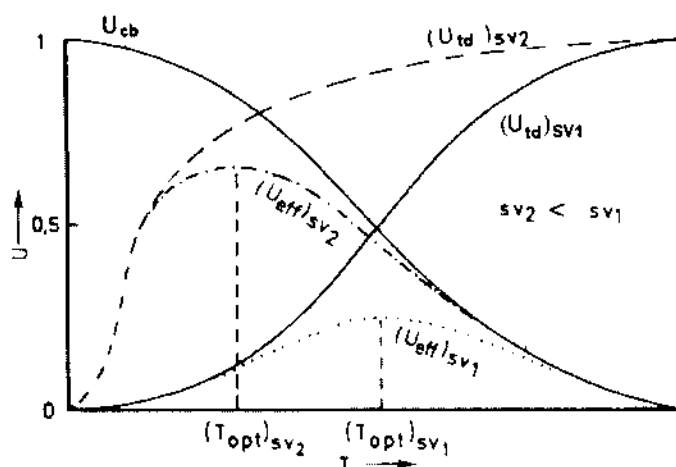
Hình 1-8: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của vận tốc phản ứng hoá học khi thành phần khối phản ứng không đổi:

- 1 – phản ứng đơn giản không thuận nghịch;
- 2 – phản ứng thuận nghịch tỏa nhiệt.

Rõ ràng ở nhiệt độ cao nhất về phương diện kỹ thuật có thể đảm bảo được (tất nhiên là được quyết định bởi vật liệu chế tạo thiết bị, phương thức truyền nhiệt,...) với một năng suất yêu cầu, và với một độ chuyển hoá nhất định ta chỉ cần thiết bị với thể tích nhỏ nhất. Mặt khác ở những hệ thống phản ứng phức tạp: phản ứng song song, phản ứng nối tiếp, phản ứng thuận nghịch thì độ lựa chọn theo một sản phẩm nào đó có khi lại thay đổi rất mạnh khi nhiệt độ tăng. Vì vậy, chọn nhiệt độ là một bài toán tối ưu quan trọng trong công nghệ hoá học.

Chúng ta xem xét bài toán tối ưu ở đây, như là tìm một nhiệt độ phản ứng tối ưu cho một phản ứng thuận nghịch tỏa nhiệt. Nhiệt độ tìm được phải có giá trị cho toàn bộ thời gian phản ứng hoặc cho toàn bộ thời gian lưu của khối phản ứng trong một thiết bị liên tục hay nói cách khác: phản ứng phải ở trong điều kiện đẳng nhiệt.

Rõ ràng trạng thái cân bằng của một hỗn hợp phản ứng hoá học là một hàm số của nhiệt độ (thông tin nhiệt động) và mật khác độ chuyển hoá tương đối phải đạt được đối với một năng suất yêu cầu SV_1 một thể tích thiết bị đã cho về nguyên tắc cũng đã được ấn định, và cũng là hàm số của nhiệt độ (hình 1-9).



Hình 1-9: Tối ưu hoá theo nhiệt độ đối với phản ứng thuận nghịch, toả nhiệt khi tiến hành quá trình trong điều kiện đẳng nhiệt.

Theo định nghĩa, độ chuyển hoá hiệu dụng bằng tích số của độ chuyển hoá cân bằng $U_{k,cb}$ với độ chuyển hoá tương đối $U_{k,td}$ (phương trình 15). Sự phụ thuộc nhiệt độ của cả hai yếu tố ảnh hưởng của đường cong cho độ chuyển hoá hiệu dụng và có một cực đại ở nhiệt độ tối ưu.

Trên hình 1-9 còn trình bày các quan hệ cho trường hợp vận tốc thể tích nhỏ hơn SV_2 (cũng có nghĩa là thời gian lưu lớn hơn). Qua đó, chỉ có thông tin động học là thay đổi và nhiệt độ tối ưu để đạt được một độ chuyển hoá cao, rõ ràng đã dịch về phía thấp hơn. Nhưng ở đây vẫn chưa đạt được độ chuyển hoá cân bằng.

Trong công nghiệp, bài toán tối ưu thường là phải tìm phân bố nhiệt độ trong thiết bị phản ứng sao cho tương quan giữa các yếu tố nhiệt động và động học không phải ở trong điều kiện đẳng nhiệt mà phản ứng phải bắt đầu ở nhiệt độ cao nhất có thể được để tận dụng các lợi thế của động học (vận tốc phản ứng) rồi làm nguội nhanh về cuối của quá trình để tận dụng các lợi thế của yếu tố nhiệt động. Tất nhiên chỉ khi quá trình hoá học là thuận nghịch và toả nhiệt.

Chẳng hạn có phản ứng :



Và người ta xem vận tốc của phản ứng là hiệu của vận tốc phản ứng thuận và vận tốc phản ứng nghịch

$$r = (k_o)_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) C_A C_B - (k_o)_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) C_C \cdot C_D$$

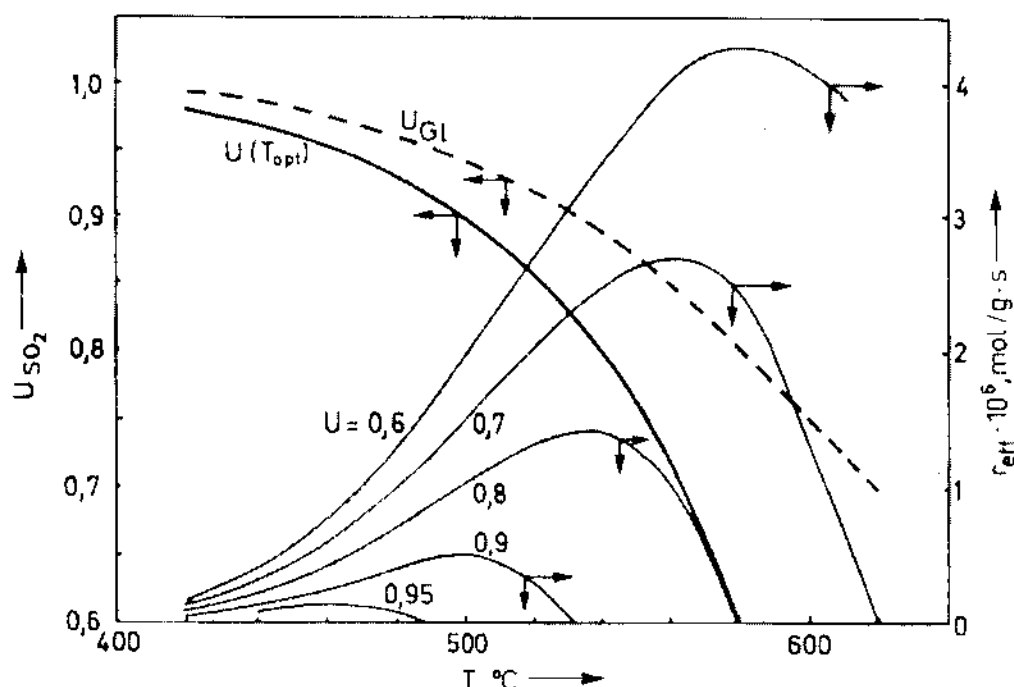
Nếu như $E_2 > E_1$ (phản ứng toả nhiệt) thì vận tốc phản ứng khi thành phần khối phản ứng không đổi là một hàm số của nhiệt độ và có một cực đại (hình 1-8, đường cong 2).

Vận tốc phản ứng sẽ bằng 0 tại nhiệt độ, mà ở đó hỗn hợp phản ứng xác lập cân bằng. Từ điểm cắt của đường cong và trục hoành cho ta thành phần của khối phản ứng tương ứng với nhiệt độ cân bằng đó.

Các phản ứng như vậy rất phổ biến trong công nghệ chẳng hạn:



Với phản ứng phản ứng oxyhoá SO_2 trên xúc tác vanadi oxyd trong công nghiệp, khi thành phần hỗn hợp phản ứng ban đầu là 7% SO_2 ; 10,9% O_2 ; 82,1% N_2 , người ta đã xây dựng đường cong phụ thuộc của vận tốc hiệu dụng của phản ứng vào nhiệt độ, độ chuyển hoá SO_2 ... như sau (hình 1.10):



Hình 1-10: Vận tốc hiệu dụng của phản ứng r_{eff} trong quá trình oxy hoá $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ trên xúc tác vanadioxycide như là một hàm số của nhiệt độ ứng với độ chuyển hoá SO_2 khác nhau. Độ chuyển hoá cân bằng U_{cb} cũng là hàm số của nhiệt độ cũng như liên hệ giữa nhiệt độ tối ưu T_{opt} và độ chuyển hoá U .

Phản ứng oxyhoá SO_2 là một phản ứng thuận nghịch, toả nhiệt và hình 1-10 cho thấy rằng cực đại của vận tốc phản ứng khi độ chuyển hoá SO_2 tăng lên sẽ dịch dần về phía nhiệt độ thấp. Từ đó cho thấy rằng, tốt nhất là bắt đầu tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao có thể được, sau đó theo tiến trình của phản ứng ta hạ nhiệt độ xuống.

Với một thành phần nguyên liệu, năng suất và độ chuyển hoá cuối cùng đã định sẵn, thể tích vùng phản ứng (và do đó lượng xúc tác) sẽ là nhỏ nhất khi quá trình được tiến hành

với vận tốc cực đại, nghĩa là tại nhiệt độ tối ưu sao cho $\frac{\partial r}{\partial T} = 0$ nghĩa là tồn tại nhiệt độ tối ưu T_{opt} ứng với cực đại đó.

Sự liên hệ giữa độ chuyển hoá và nhiệt độ tối ưu tương ứng có được khi người ta đọc nhiệt độ tối ưu ứng với cực đại của đường cong vận tốc phản ứng hiệu dụng ứng với một độ chuyển hoá nhất định rồi xây dựng đường cong $U = f(T_{opt})$. Độ chuyển hoá cũng có thể mô tả như là một hàm số của tọa độ không gian, như vậy sẽ có được phân bố nhiệt độ tối ưu của khối phản ứng dọc theo thiết bị với một nhiệt độ đi vào thiết bị cao nhất có thể và với một quy luật giảm nhiệt độ dọc theo thiết bị.

Về phương diện kỹ thuật do khó khăn về kỹ thuật tính, chỉ có thể thiết lập phân bố nhiệt độ tối ưu trong một thiết bị kiểu đẩy lý tưởng được.

Với các dạng phản ứng phức tạp khác chẳng hạn phản ứng nối tiếp



với thời gian lưu của khối phản ứng trong thiết bị đã ấn định, năng lượng hoạt hoá $E_2 > E_1$, người ta có thể đạt được hiệu suất chất B lớn nhất khi nhiệt độ của hỗn hợp đi vào thiết bị là cao nhất có thể và giảm dần theo chiều dài cho đến cuối ống phản ứng. Điều này là hoàn toàn rõ ràng đối với những gì đã trình bày về phản ứng thuận nghịch: thay vì phản ứng nghịch, ở đây xảy ra phản ứng nối tiếp và tiêu hao sản phẩm phản ứng đã hình thành. Hiệu suất sản phẩm B sẽ càng lớn hơn khi chọn thời gian lưu càng dài. Người ta tính toán phân bố nhiệt độ tối ưu dọc theo ống, nghĩa là phân bố nhiệt độ sao cho đạt được hiệu suất sản phẩm B là cao nhất, và như vậy, nhiệt độ trung bình của thiết bị phản ứng tối ưu đó sẽ giảm khi thời gian lưu tăng lên. Nếu bài toán tối ưu lại theo hướng giá thành thấp nhất, thì ở đây phải chú ý đến việc tăng giá thành thiết bị phản ứng khi tăng thời gian lưu và đó chính là bài toán tối ưu kinh tế đối với hiệu suất của quá trình hoá học.

3.5. Áp suất chung của phản ứng: một biến công nghệ trong bài toán tối ưu kinh tế

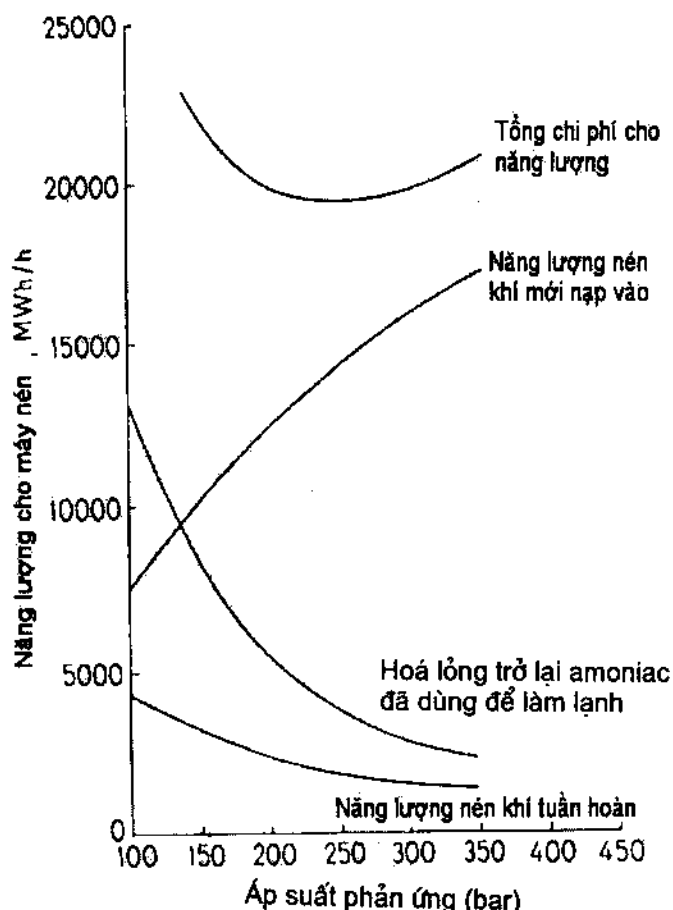
Các quá trình áp suất cao khá phổ biến trong công nghệ hoá học như quá trình công nghệ tổng hợp amoniac, tổng hợp metanol, các phản ứng oxosynthes, phản ứng polymer hoá etylen,... ở đó áp suất chung là một biến công nghệ rất quan trọng, vì nó tác động trực tiếp lên yếu tố thể tích chung của thiết bị phản ứng, năng lượng tiêu hao cho máy nén và thể tích các cấu kiện để tạo ra vòng tuần hoàn cho các chất phản ứng.

Một mặt, tăng áp suất của quá trình chẳng hạn với phản ứng giảm thể tích như tổng hợp amoniac, hiệu suất chuyển hoá tăng lên mặt khác vận tốc phản ứng cũng tăng lên do mật độ phân tử trong một đơn vị thể tích cũng tăng đáng kể, điều đó có nghĩa là với áp suất tăng lên lượng khí N_2 và H_2 phải tuần hoàn giảm đi và do đó giảm được kích thước thiết bị chính và đường ống. Hơn thế nữa khi lượng NH_3 trong hỗn hợp phản ứng tăng lên thì công

nghe làm lạnh cũng giản đơn hơn và tiết kiệm được chất tải lạnh trong việc tách NH_3 ra khỏi hỗn hợp phản ứng.

Ngược lại, tăng áp suất phản ứng cũng dẫn đến tiêu hao năng lượng cho máy nén khí.

Để giải quyết vấn đề, cần phải chú ý cả đến tiêu hao vốn đầu tư cho hệ thống tuần hoàn khí và hệ thống nén khí, hệ thống và năng lượng làm lạnh. Hình 1-11 cho thấy một điểm cực tiểu không mấy rõ nét trên đường ống tối ưu khá thoải.



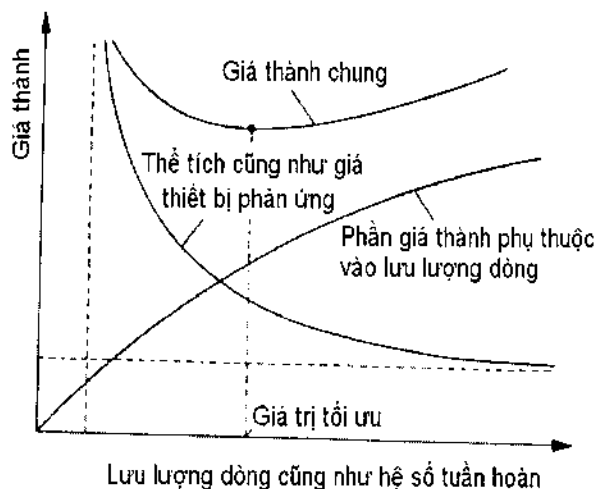
Hình 1-11: Phụ thuộc của năng lượng máy nén vào áp suất phản ứng tổng hợp amoniac.

và thường chọn áp suất làm việc tối ưu trên cơ sở các điều kiện kỹ thuật và nằm trong khoảng 250 – 350 bar. Tăng áp suất làm việc là một hướng có triển vọng trong việc tăng năng suất các phản ứng khí làm cho quá trình có thể tiến hành với năng suất nguyên liệu cao hơn, giảm thể tích thiết bị,... cho đến năm 1972 người ta đã tạo ra thiết bị sản xuất đến 300.000 T SO_2 /năm nhờ tăng áp suất khí phản ứng trong thiết bị tiếp xúc xúc tác.

3.6. Vận tốc thể tích, một biến công nghệ ảnh hưởng lên giá thành sản xuất

Vận tốc thể tích là lượng chất được đưa vào thiết bị phản ứng trong một đơn vị thời gian. Nếu như năng suất thiết bị và những biến công nghệ khác (như nồng độ, áp suất,...) là

cố định thì hoặc vận tốc thể tích (V) hoặc độ chuyển hoá (U) có thể chọn tự do. Ta xét thử xem khi thay đổi vận tốc thể tích thì giá thành sản xuất thay đổi như thế nào (hình 1-12).



Hình 1-12: Giá thành như là một hàm số của vận tốc thể tích.

Về nguyên tắc có thể nhìn thấy hai hiệu ứng:

- Một là, phần giá thành tăng theo vận tốc thể tích.
- Hai là, phần giá thành giảm khi vận tốc thể tích tăng.

Phần giá thành giảm khi vận tốc thể tích tăng chính là vốn đầu tư thiết bị phản ứng, vì với một năng suất thiết bị không đổi khi vận tốc thể tích tăng lên, thời gian lưu của chất phản ứng và do đó độ chuyển hoá trong thiết bị sẽ giảm. Cũng vì vậy, nồng độ các chất phản ứng hãy còn cao, làm cho vận tốc phản ứng hoá học còn đủ lớn nên thể tích thiết bị phản ứng chỉ cần nhỏ, thời gian lưu và do đó độ chuyển hoá lớn làm cho nồng độ chất phản ứng trong thiết bị nhỏ thì vận tốc phản ứng sẽ nhỏ và cần một thể tích thiết bị, hay nói cách khác là không gian phản ứng lớn hơn nhiều.

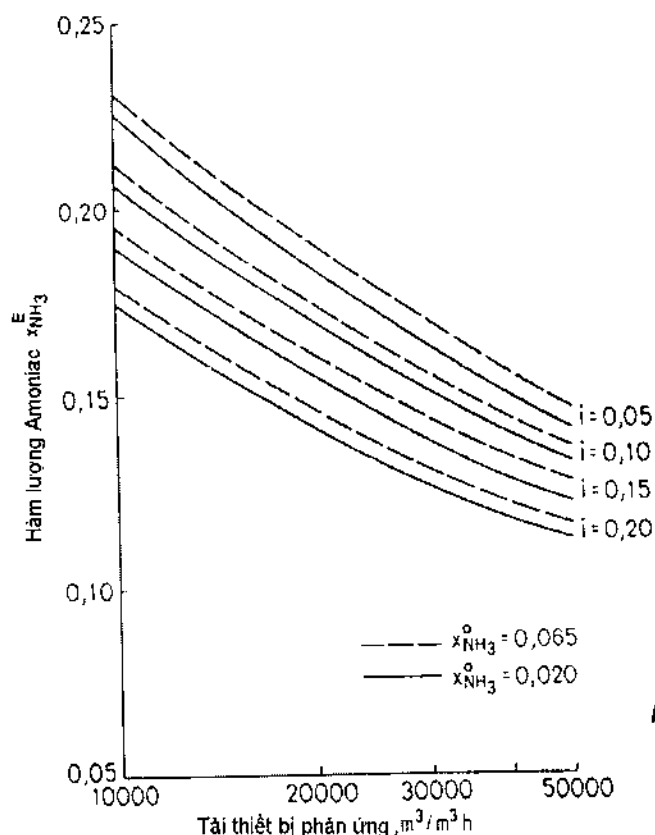
Để đạt được độ chuyển hoá hoàn toàn, nghĩa là độ chuyển hoá cân bằng, cần phải có một thiết bị phản ứng vô cùng lớn và một vận tốc thể tích hết sức nhỏ, như đường tiệm cận thẳng đứng trên hình 1-12 đã cho thấy. Mặt khác, nếu như thể tích của thiết bị phản ứng luôn giảm đi và vận tốc thể tích lại do đó mà tăng lên dần, thì sẽ đạt đến một cận dưới được quyết định bởi quan hệ giữa năng suất sản xuất (năng suất thiết bị) và vận tốc phản ứng ban đầu. Đường tiệm cận ngang trên hình 1-12 mô tả điều đó.

Ngược lại, phần giá thành sẽ tăng lên khi vận tốc thể tích tăng (hay độ chuyển hoá giảm) bao gồm:

- Giá nguyên liệu;
- Năng lượng vận chuyển, năng lượng đun nóng, làm nguội;

- Các trang bị vận chuyển, trang bị phân riêng thiết bị truyền nhiệt... được gộp làm một và gọi là phần giá thành tăng theo vận tốc thể tích. Hình 1-12 cho thấy tổng của hai phần giá thành đó, đạt được một giá trị cực tiểu.

Một ví dụ, ở đó có thể xem lưu lượng dòng vào (vận tốc thể tích) như là một biến công nghệ là quá trình phản ứng tổng hợp amoniac. Như đã nói ở trên, quá trình phản ứng tổng hợp amoniac chỉ chuyển hoá được một phần hydro và nitơ thành amoniac. Vì vậy, sau thiết bị phản ứng phải tách amoniac tạo thành bằng cách làm nguội hỗn hợp phản ứng, phần khí chưa chuyển hoá cùng với hỗn hợp nitơ và hydro mới lại được tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng. Do việc làm lạnh ngưng tụ amoniac là không hoàn toàn, nên amoniac và khí trơ (metan và argon) sẽ tích tụ trong chu trình tuần hoàn.



Hình 1-13: Hàm lượng amoniac sau lớp xúc tác với điều khiển bằng khí nguội ở 323 bar và nhiệt độ thích hợp.

Hình 1-13 mô tả hàm lượng amoniac (phần mol) trong hỗn hợp khí phản ứng như là 1 hàm số của vận tốc thể tích (tải của quá trình: $\dot{V}^0/V_R [m^3/m^3.h]$) cho một số trường hợp khác nhau về hàm lượng amoniac và khí trơ ở $p = 324$ bar và nhiệt độ thích hợp. Hàm lượng NH_3 ban đầu là $x_{NH_3}^0 = 0,02$ đạt được nhờ làm nguội hỗn hợp khí ban đầu bằng bốc hơi amoniac lỏng, hàm lượng amoniac ban đầu cao hơn $x_{NH_3}^0 = 0,065 \dots$ là thông qua làm nguội bằng nước lạnh. Khi vận tốc thể tích lớn, rõ ràng độ chuyển hoá phải giảm xuống và như vậy lượng tuần hoàn cũng sẽ rất lớn. Đồng thời, năng lượng phải cung cấp cho làm nguội cũng lại rất lớn và việc ngưng tụ amoniac sẽ khó khăn hơn. Như vậy, để tiết kiệm thiết bị phản

ứng (đặc biệt thiết bị chịu áp suất cao như thiết bị tổng hợp amoniac) nên làm thiết bị nhỏ và do đó trong thực tế công nghiệp chỉ chọn $V'' = 15.000 \div 30.000 \text{ m}^3/\text{m}^3.\text{h}$

IV. CÁC LOẠI THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG CÔNG NGHIỆP HOÁ HỌC

Bằng các nghiên cứu thực nghiệm, nếu như đã chọn được các điều kiện thích hợp để tiến hành phản ứng, thì việc tiến hành quá trình ở quy mô phòng thí nghiệm sẽ không có vấn đề gì phức tạp nữa, khi phản ứng xảy ra trong một pha duy nhất và trong một thiết bị gián đoạn.

Nhưng nếu phải triển khai phản ứng bằng một công nghệ tiến hành quá trình liên tục, thì việc mở rộng quy mô và đặc biệt khi hệ lại là dị thể sẽ gặp nhiều khó khăn. Do đó, cần phải xem xét một cách định lượng về cơ cấu dòng chảy cũng như về điều khiển nhiệt độ của hệ.

4.1. Các phương thức tiến hành quá trình phản ứng

Trong những thời kỳ đầu tiên của phát triển công nghiệp hoá học, các phản ứng chủ yếu tiến hành theo phương thức *gián đoạn*. Sự phát triển của kỹ thuật công nghệ, tiến tới xu hướng *liên tục hoá* quá trình phản ứng, trừ những trường hợp bắt buộc, mà về phương diện kinh tế, kỹ thuật không thể liên tục hoá quá trình được.

Chúng ta phân biệt 3 phương thức tiến hành công nghệ phản ứng hoá học:

- Quá trình gián đoạn (batch process);
- Quá trình liên tục (flow process);
- Quá trình bán liên tục (semibatch process).

4.1.1. Thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn

Với thiết bị làm việc gián đoạn khi bắt đầu quá trình, người ta nạp vào thiết bị tất cả các phần cần thiết: các chất phản ứng, dung môi, xúc tác, ... và chúng được trộn đều, khối phản ứng sẽ ở lại trong thiết bị một thời gian nhất định và rồi được tháo ra khỏi thiết bị. Trong quá trình tiến hành phản ứng trong thiết bị làm việc theo phương thức gián đoạn, nồng độ tất cả các cấu tử (dĩ nhiên là ở cả áp suất riêng phần), áp suất chung, nhiệt độ, ... thay đổi liên tục. Người ta nói quá trình gián đoạn là " quá trình không ổn định...".

Tuy vậy, các thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn cũng được sử dụng một cách đặc lực trong công nghiệp hoá học hiện đại khi:

- Chỉ sản xuất những lượng sản phẩm không nhiều, như các dược phẩm, chất màu, ... khi đó các thiết bị liên tục sẽ rất không kinh tế, đặc biệt khi trước hoặc sau thiết bị phản ứng phải bố trí các thiết bị phân riêng: thiết bị lọc, lắng, ly tâm, chưng luyện. Đầu tư cho hệ thống thiết bị gián đoạn thường thấp hơn nhiều so với đầu tư cho hệ thống thiết bị liên

tục, bởi vì ở quá trình gián đoạn các điều kiện cần thiết của quá trình thường đã xác lập khá rõ ràng.

- Cần phải sản xuất nhiều loại sản phẩm khác nhau trên một hệ thống thiết bị (chẳng hạn sản xuất sơn, chất màu,...theo nhiều phương án khác nhau...) rõ ràng trong trường hợp này, các thiết bị làm việc gián đoạn “mềm mại” hơn nhiều so với các hệ thống thiết bị làm việc liên tục.

- Khi có những khó khăn lớn về vận chuyển các cấu tử của phản ứng: chẳng hạn là các chất rắn dính kết vào nhau, các loại past quá nhớt hoặc bùn, có thể làm tắc hay tịt đường ống dẫn, bơm vận chuyển,...

Nhược điểm của các thiết bị làm việc gián đoạn là:

- Tiêu tốn một khoảng thời gian phục vụ cho tháo, nạp nguyên liệu và sản phẩm, cho đun nóng, làm nguội khối phản ứng.

- Tiêu hao năng lượng thường lớn hơn.

- Tốn nhân công để quản lý quá trình.

Về phương diện kết cấu, các thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn thường là các loại thùng, nồi có cánh khuấy, và trên thực tế như là mở rộng các thiết bị phòng thí nghiệm.

Các thiết bị phản ứng kiểu gián đoạn chỉ thích hợp với các chất phản ứng rắn hoặc lỏng, vì với chất khí, thể tích của chúng quá lớn chỉ chế biến ở các quá trình, thiết bị làm việc liên tục hay bán liên tục.

4.1.2. Thiết bị làm việc liên tục

Đó là những thiết bị mà các chất phản ứng cùng với các phụ liệu: dung môi, khí, chất mang,...được cung cấp liên tục vào không gian phản ứng và hỗn hợp phản ứng bao gồm: sản phẩm, chất phản ứng còn dư chưa chuyển hoá, dung môi,... liên tục được tháo ra khỏi thiết bị.

Khi các điều kiện đầu vào (lưu lượng chất phản ứng được cung cấp, nồng độ ban đầu của chúng, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng,...), nhiệt lượng được trao đổi,... không thay đổi thì quá trình xảy ra trong thiết bị làm việc liên tục không phụ thuộc thời gian và ta nói: thiết bị làm việc ở trạng thái ổn định (steady state operation).

Các thiết bị làm việc liên tục cho phép ứng dụng toàn diện các thiết bị điều khiển, điều chỉnh tự động và cơ khí hoá. Nhìn chung, chúng có những ưu điểm sau đây:

- Do giữ được các điều kiện phản ứng không đổi, sẽ đảm bảo một chất lượng sản phẩm ổn định.

- Tiết kiệm được thể tích thiết bị, do tiết kiệm được các thời gian “chết”, thời gian tháo và nạp liệu.

- Tiết kiệm được lao động và đặc biệt đảm bảo tốt hơn về vệ sinh và môi trường.

Tuy nhiên, cũng phải nhìn thấy những nhược điểm của các quá trình liên tục đó là:

- Hệ thống thiết bị không “linh động”, vì các thông số công nghệ chỉ có thể điều chỉnh được trong một miền hẹp.

- Đầu tư lớn cho những hệ thống thiết bị phụ: hệ thống thiết bị nạp liệu vận chuyển vật liệu, thiết bị đo lường, điều khiển (với những hệ thống thiết bị hiện đại trong công nghiệp chế biến dầu mỏ, đầu tư cho thiết bị đo lường, điều khiển lên đến 25%).

- Đòi hỏi độ ổn định rất cao về nguyên liệu, về thành phần hoá học và cả các đặc trưng vật lý (chẳng hạn như kích thước phân tử, độ xốp,...).

- Thường xuyên tiêu hao một năng lượng điện như nhau, do đó rất bất lợi cho việc cung cấp điện cho hệ thống trong thời gian cao điểm của ngày.

Với những ưu nhược điểm như trên, các quá trình liên tục chỉ sử dụng thích hợp cho những sản xuất với năng suất lớn: thiết bị oxy hoá SO_2 300.000 tấn SO_3 /năm, thiết bị tổng hợp amoniac 550.000 tấn NH_3 /năm, thiết bị cracking 700.000 etylen/năm. Về phương diện kết cấu, các thiết bị phản ứng làm việc liên tục thường có dạng ống hoặc dạng nồi có cánh khuấy. Những dạng thiết bị có kết cấu này dùng cả cho các quá trình phản ứng đồng thể, cho cả các quá trình phản ứng giả đồng thể và quá trình phản ứng dị thể.

Những phản ứng xảy ra nhanh, toả nhiệt mạnh thường được tiến hành trong các thiết bị kiểu “buồng đốt”. Với các phản ứng dị thể người ta sử dụng các thiết bị có lớp tĩnh, lò quay, thiết bị lớp chuyển động, lớp tầng sôi,...

4.1.3. Thiết bị làm việc bán liên tục

Ở nhiều quá trình chuyển hoá hoá học, người ta dùng các thiết bị phản ứng bán liên tục, khi mật độ của các pha tham gia phản ứng rất chênh lệch nhau. Khi đó “pha nặng” sẽ là không liên tục, còn “pha nhẹ” sẽ được liên tục cấp vào và lấy ra khỏi thiết bị.

Các thiết bị kiểu này cũng được sử dụng khi cần phải lấy một sản phẩm nào đó ra nhanh khỏi vùng phản ứng để tránh phản ứng phụ không mong muốn, hoặc phải cấp vào vùng phản ứng một hoá chất hoạt động có thời gian “sống” đủ nhỏ (monomer hoặc chất khởi đầu trong phản ứng trùng hợp).

Các thiết bị làm việc bán liên tục là những thiết bị không đạt được trạng thái ổn định trong suốt quá trình phản ứng; cũng giống hết như trạng thái “bắt đầu” hay “kết thúc” của các quá trình liên tục.

Về phương diện thiết bị tương tự các thiết bị gián đoạn: các nồi có thiết bị khuấy, thùng phản ứng kiểu autoklave,...

4.2. Phân bố nồng độ các chất phản ứng trong các loại thiết bị phản ứng đồng thể

Nồng độ của các chất phản ứng những thông số rất quan trọng trong quá trình phản ứng hoá học. Ở các quá trình đồng thể, các chất phản ứng hoà tan trong nhau.

Ở các quá trình gián đoạn, nồng độ ban đầu của các chất phản ứng được ấn định và trong suốt thời gian phản ứng sẽ thay đổi liên tục theo quy luật thời gian tương ứng với phản ứng hoá học đã cho, tương ứng với độ chuyển hoá tăng lên.

Ở quá trình bán liên tục, như đã nói, sẽ có một cấu tử nào đó được đưa vào (hoặc lấy ra khỏi) vùng phản ứng một cách liên tục và do đó sẽ có khả năng hình thành nên một quan hệ tối ưu giữa nồng độ của cấu tử. Ở các quá trình liên tục, người ta có thể ấn định nồng độ của các cấu tử trong thiết bị chẳng những thông qua dòng vào, độ chuyển hoá mà còn thông qua mức độ khuấy trộn trong thiết bị.

Sau đây, chúng ta sẽ xét phân bố nồng độ của các cấu tử trong các trường hợp thiết bị “lý tưởng”.

4.2.1. Các thiết bị phản ứng cơ sở

Trên cơ sở phương thức làm việc gián đoạn, liên tục và mức độ khuấy trộn khối phản ứng trong không gian thiết bị mà người ta chia ra 3 mô hình lý tưởng căn của việc tiến hành các phản ứng đồng thể.

Đó là các mô hình:

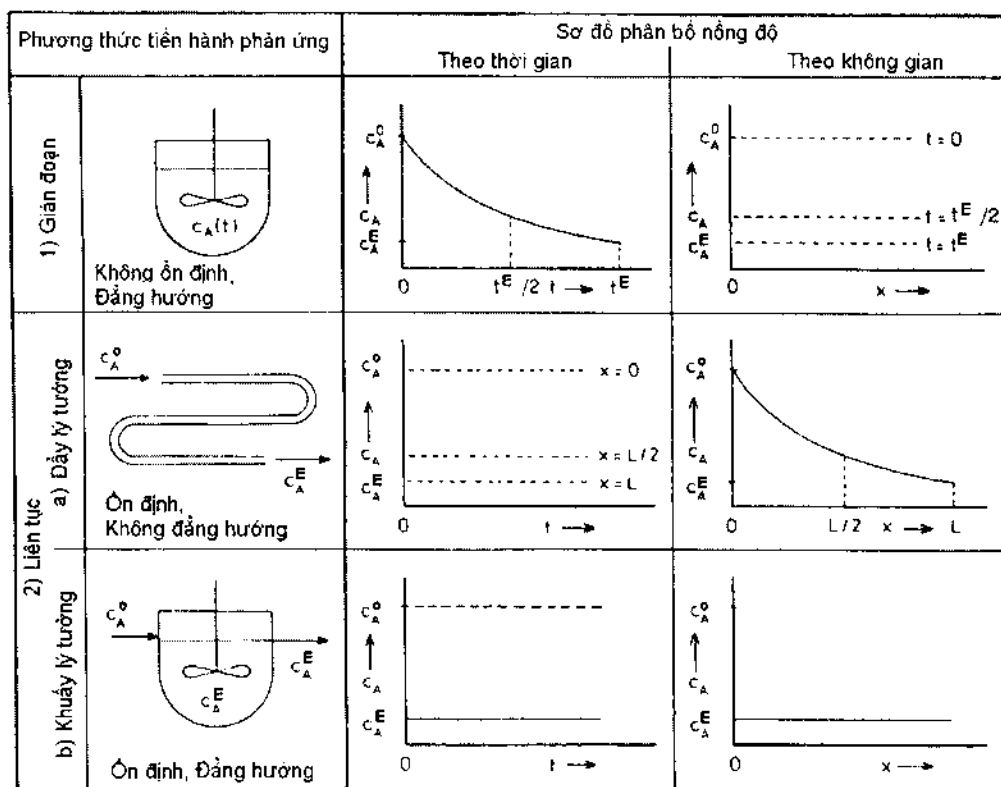
1. Quá trình khuấy lý tưởng, làm việc gián đoạn (ideal batch reactor);
2. Quá trình liên tục, không khuấy trộn khối phản ứng - còn gọi là thiết bị đẩy lý tưởng, thiết bị kiểu ống, làm việc lý tưởng (continuously operated ideal tubular reactor, ideal tubular flow reactor, slug flow reactor, piston flow reactor, unmixed reactor);
3. Quá trình và thiết bị khuấy lý tưởng, làm việc liên tục (continuously operated ideal tank reactor, ideal stirred tank reactor, mixed flow reactor).

Dưới đây, ta xem xét một cách định tính phân bố nồng độ các chất phản ứng trong không gian của thiết bị, theo các mô hình nói trên.

Ở thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn, nhờ khuấy trộn mà nồng độ các cấu tử, nhiệt độ, ... ở mọi điểm của không gian phản ứng là như nhau (thiết bị đẳng hướng - isotope reactor). Nồng độ của các cấu tử cũng như các tính chất vật lý của khối phản ứng sẽ thay đổi liên tục theo thời gian, tương ứng với độ chuyển hóa. Tiến trình của phản ứng được xác định qua vận tốc của phản ứng và do đó khi *quá trình đẳng nhiệt*, ta có thể xác định vận tốc phản ứng qua độ dốc của đường cong nồng độ dC_A/dt tại những nồng độ khác nhau ở hình 1-14-1.

Ở các thiết bị đẩy lý tưởng, quá trình phân bố thực hiện trong những thiết bị kiểu ống với chiều dài rất lớn hơn đường kính. Hỗn hợp ban đầu liên tục đi vào một đầu ống và khối phản ứng đi ra ở đầu kia (hình 1-14-2a).

Trong thiết bị kiểu đẩy lý tưởng, không có quá trình khuấy trộn theo chiều trục cho nên tại mỗi tiết diện ngang của ống, thành phần của khối phản ứng là không đổi. Người ta mô tả quá trình dòng chảy trong thiết bị đẩy lý tưởng như là dòng chảy kiểu piston (hình 1-14-2a).



Hình 1-14: Phân bố nồng độ trong 3 loại thiết bị phản ứng cơ bản:

1) ab – Khuấy lý tưởng gián đoạn;

2a) Liên tục, đẩy lý tưởng;

2b) Liên tục, khuấy lý tưởng

Thành phần của khối phản ứng (nghĩa là nồng độ của các cấu tử) thay đổi liên tục dọc theo chiều dài thiết bị, tương ứng với độ chuyển hoá, giống hệt như thay đổi nồng độ theo thời gian trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn. Do đó tiến trình của phản ứng cũng hoàn toàn được ấn định thông qua vận tốc của phản ứng. Khi quá trình ổn định, thành phần của khối phản ứng tại mỗi điểm bất kỳ không phụ thuộc thời gian.

Với thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục, khối phản ứng được khuấy trộn rất mãnh liệt và trong nghiên cứu, tính toán thiết bị kiểu này, người ta xem rằng dòng vào lập tức được

trộn lẫn hoàn toàn với khối phản ứng trong thiết bị. Dòng đi ra khỏi thiết bị có thành phần giống hệt thành phần của khối phản ứng trong thiết bị.

Trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục, ổn định, nồng độ các chất, nhiệt độ và các đặc trưng vật lý của khối phản ứng không đổi theo thời gian và không gian (hình 1-14-2b). Nghĩa là, ở đây, một sản phẩm nào đó sẽ luôn luôn và ở khắp mọi nơi của không gian phản ứng được hình thành trong cùng một điều kiện phản ứng như nhau. Điều này hoàn toàn trái ngược với điều kiện hình thành sản phẩm ở thiết bị đẩy lý tưởng và khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn.

4.2.2. Tiến hành quá trình phản ứng trong các hệ thống thiết bị phản ứng phức hợp

Bên cạnh việc tiến hành quá trình hoá học trong một thiết bị, người ta cũng thường tiến hành quá trình trong những hệ thống ghép nối nhiều thiết bị phản ứng. Dạng thiết bị khuấy lý tưởng và hệ thiết bị phản ứng “cắt dòng” là những hệ thống ghép nối thường gặp trong thực tế.

Dãy (chuỗi) thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục ghép nối tiếp, rõ ràng phân bố nồng độ của các cấu tử trong mỗi thiết bị có đặc trưng của một thiết bị đẳng hướng và ổn định. Đối với toàn bộ hệ thống, phân bố nồng độ của cấu tử theo đường bậc thang và dẫn đến phân bố nồng độ của một thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng khi số bậc tăng lên đến vô hạn.

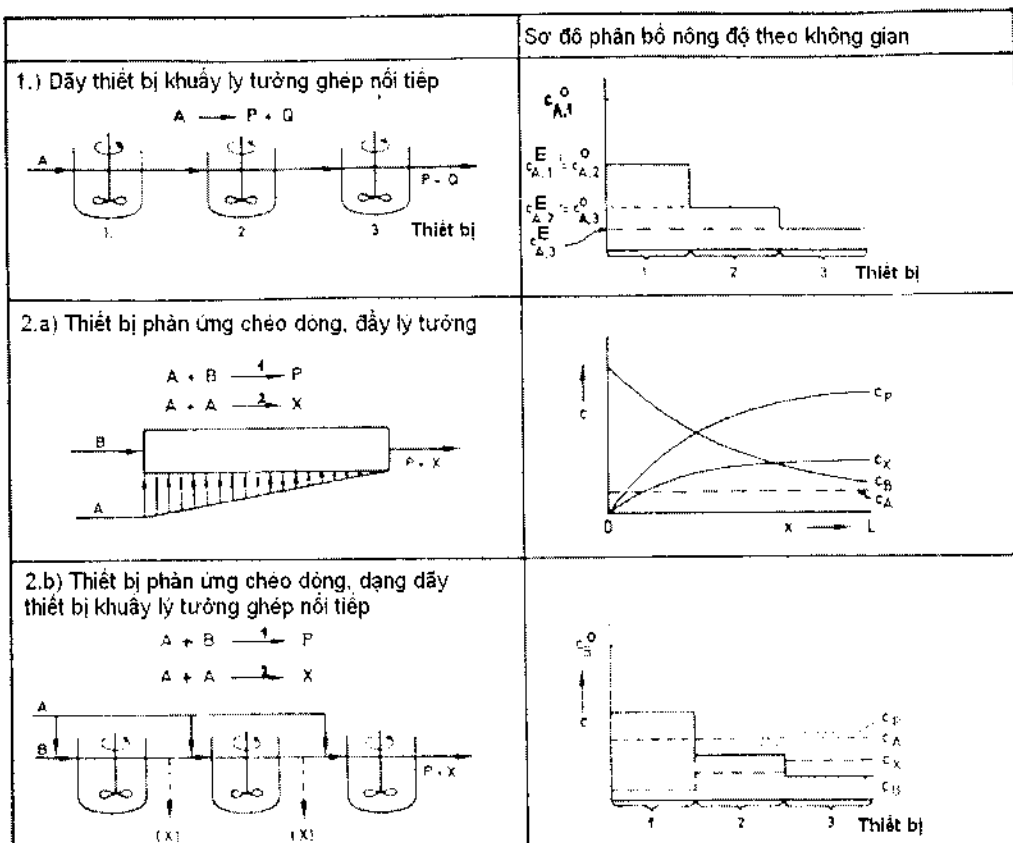
Dãy thiết bị khuấy lý tưởng ghép nối tiếp (hình 1-15-1)

Được dùng cho những hệ phản ứng, mà về phương diện động học của phản ứng, phù hợp với một thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng, trong khi về phương diện kỹ thuật phân phối dòng chảy lại khó lòng có thể tiến hành quá trình trong một thiết bị kiểu ống được. Khi đó, dãy thiết bị khuấy lý tưởng sẽ tận dụng được ưu điểm là tính đẳng hướng của thiết bị kiểu khuấy, mà lại không cần phải dùng một thiết bị lớn để có thể đạt được một độ chuyển hoá yêu cầu.

Thiết bị phản ứng kiểu “cắt dòng” (hình 1-15-2a)

Là những thiết bị phản ứng làm việc liên tục, trong đó có các dòng phụ liệu được nạp thêm vào hoặc tháo ra và “cắt” trực giao với dòng các chất phản ứng. Bằng phương thức đó, người ta có thể đạt được những điều kiện nhất định về phân bố nồng độ một cấu tử nào đó ở một bậc, ở một khu vực nào đó của hệ thống thiết bị phản ứng, như là tăng cường một cấu tử cần thiết hoặc tháo một sản phẩm phụ không có lợi ra khỏi thiết bị mà những đặc trưng quan trọng nhất của một hệ liên tục vẫn phải được đảm bảo.

Hình 1-15-2a và hình 1-15-2b cho thấy mô tả định tính phân bố nồng độ của các chất phản ứng trong hệ thiết bị phản ứng cắt dòng, và cho thấy sự khác nhau giữa chúng với phân bố nồng độ các chất ở dãy thiết bị khuấy lý tưởng ghép nối tiếp.



Hình 1-15: Phân bố nồng độ theo không gian trong dây các thiết bị ghép

Sơ đồ thiết bị phản ứng cắt dòng đã được triển khai phổ biến ở kỹ thuật công nghệ trùng hợp “lạnh” cao su butadien – styren.

Ở đây, chất hoạt hoá nhằm tạo ra hệ oxyhoá - khử để khởi đầu cho phản ứng đồng trùng hợp, được đưa theo phương thức “cắt” dòng vào tất cả các bậc của dây thiết bị. Ion Fe^{+++} đã hình thành do phản ứng oxyhoá khử phân huỷ peroxyd, cũng được giảm thông qua việc đưa chất khử trực tiếp vào mỗi vị trí cần thiết.

Phản ứng tổng hợp glycerin nhờ oxyhoá rượu allylic bằng peroxyd hydro trong sự có mặt của xúc tác là axit perwolframíc cũng được tiến hành trong công nghiệp bằng những hệ thống thiết bị phản ứng cắt dòng.

4.2.3. Phân bố nồng độ trong thiết bị phản ứng đồng thể, bán liên tục

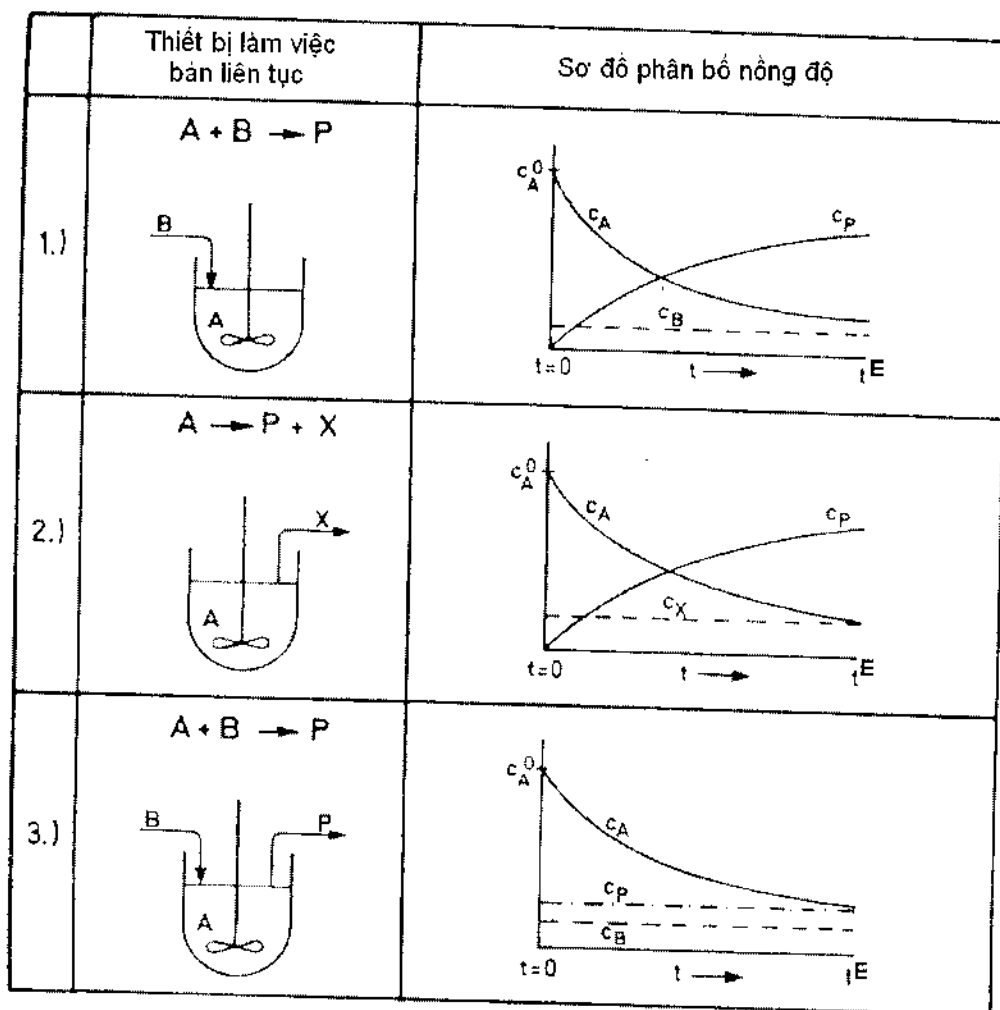
Ở đây, ta xét các phản ứng đồng thể, xảy ra trong các thiết bị mà ở thời điểm bắt đầu phản ứng, một phần của khối phản ứng đã được nạp vào. Phần cấu tử khác được đưa vào hoặc lấy ra liên tục trong mỗi thời gian phản ứng.

Có thể phân ra làm 3 trường hợp:

1. Phản ứng $A + B \rightarrow P$, trong đó cấu tử A ở trạng thái không liên tục, B nạp liên tục trong suốt thời gian phản ứng. Sản phẩm P ở lại trong thiết bị.

2. Phản ứng $A \rightarrow P + X$, trong đó cấu tử A đã ở trong thiết bị. Sản phẩm P ở lại trong thiết bị. Sản phẩm X được lấy ra liên tục khỏi không gian phản ứng (ví dụ điển hình cho trường hợp này là quá trình lấy nước hình thành trong các phản ứng đa tụ, phản ứng ester hoá...).

3. Phản ứng $A + B \rightarrow P$, trong đó cấu tử A được dùng với lượng dư rất lớn và có sẵn trong thiết bị. Chất phản ứng B và sản phẩm P liên tục nạp vào và tháo ra khỏi thiết bị.



Hình 1-16: Phân bố nồng độ phụ thuộc vào thời gian phản ứng khi thiết bị làm việc bán liên tục, hệ đồng thể.

Như hình vẽ 1-16 cho thấy, rõ ràng người ta có thể tạo ra những quan hệ khác nhau của nồng độ các chất trong thiết bị, có điều, thường ở đây hệ phản ứng không giữ nguyên

thể tích. Cũng như ở thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn và liên tục, nồng độ các chất ở đây cũng không phụ thuộc toạ độ không gian.

Ở trường hợp thứ nhất, cấu tử A không liên tục, cấp cấu tử B liên tục vào không gian phản ứng, ta thấy phân bố nồng độ của cấu tử A và P hết như phân bố nồng độ trong thiết bị khuấy lý tưởng gián đoạn. Cấu tử B vì nồng độ rất nhỏ nên có phân bố như ở một thiết bị liên tục và cũng giống như phân bố cấu tử X ở trường hợp 2.

Trường hợp thứ 3, cấu tử A được cho sẵn trong thiết bị, theo tiến trình của phản ứng cấu tử B được nạp vào và cấu tử P được lấy ra đã tạo nên một phân bố nồng độ mang đặc trưng của các thiết bị đẳng hướng gián đoạn và liên tục (hình 1-16). Có thể nhìn thấy ở đây nồng độ cấu tử B và P rất thấp trong vùng phản ứng: điều này rất quan trọng, chẳng hạn khi một sản phẩm phụ của phản ứng nối tiếp lại phản ứng với một chất phản ứng tạo nên sản phẩm phụ không mong muốn.

4.3. Điều khiển các dòng chất ở các thiết bị phản ứng dị thể

Ở các quá trình đồng thể, vận tốc phản ứng tính cho một đơn vị thể tích khối phản ứng và nồng độ của các cấu tử trong toàn bộ khối phản ứng là thông số công nghệ quan trọng nhất. Ở các quá trình dị thể, vận tốc phản ứng được tính trên một đơn vị diện tích bề mặt ranh giới giữa các pha và nồng độ chất phản ứng tại vùng phản ứng (bề mặt ranh giới giữa các pha) lại được quyết định bởi tương quan giữa quá trình hoá học và quá trình vận tải chất đến các bề mặt đó.

Động lực của quá trình vận tải chất là chênh lệch giữa nồng độ của cấu tử trong dòng liên tục và trên bề mặt phản ứng. Nồng độ của cấu tử phản ứng trong dòng liên tục lại có thể thay đổi được thông qua việc điều khiển dòng chất phản ứng đi vào thiết bị. Phương thức cấp dòng cũng ảnh hưởng cả đến khả năng phân bố các pha phản ứng vào nhau và do đó đến bề mặt tiếp xúc giữa chúng.

Với các thiết bị liên tục tiến hành các quá trình dị thể, có nhiều phương thức điều khiển các dòng vật liệu, và điều đó phụ thuộc trước hết vào việc là các pha tham gia phản ứng có chuyển động không? và các dòng chất phản ứng đó sẽ chuyển động cùng chiều (xuôi chiều), ngược chiều hay cắt dòng nhau, và cũng như đối với các hệ đồng thể, cũng phải xem xét là phản ứng tiến hành trong một thiết bị hay trong một hệ thống gồm nhiều thiết bị.

4.3.1. Trường hợp chỉ có một pha chuyển động

Đó là trường hợp các thiết bị phản ứng làm việc bán liên tục, khi đó, pha chuyển động thường là pha khí, còn pha không chuyển động có thể là pha lỏng hoặc pha rắn.

Trường hợp quá trình phản ứng giữa 2 pha liên tục, vận tốc dòng sẽ làm thay đổi mức độ phân tán giữa pha chuyển động và pha không chuyển động và là yếu tố ảnh hưởng lớn đến bề mặt tiếp xúc pha và cả mức độ vận tải đối lưu các cấu tử trong từng pha.

Trường hợp phản ứng giữa một pha linh động và các pha rắn, thì bề mặt ranh giới giữa các pha đã được quyết định hoàn toàn bởi bề mặt pha rắn - pha không chuyển động. Dòng vật liệu của pha liên tục chỉ trên cơ sở thay đổi vận tốc dòng để có thể tăng cường vận tốc hiệu dụng của quá trình hoá học thông qua việc tăng cường quá trình vận tải.

Trường hợp pha rắn là xúc tác có thể đảm bảo hoạt tính ổn định trong một thời gian dài (đến một năm: như quá trình oxyhoá SO_2 , tổng hợp NH_3 ...) quá trình phản ứng gần như ổn định. Ngược lại xúc tác lại nhanh chóng mất hoạt tính (phản ứng cracking...) quá trình lại là không ổn định.

Với những quá trình phản ứng giữa chất rắn (không chuyển động) và chất khí, cũng có thể tổ chức tiến hành quá trình trong những hệ thống gồm nhiều thiết bị phản ứng, trong hệ thống, ta có thể nạp, tháo chất rắn ở thiết bị này và đồng thời tiến hành phản ứng ở thiết bị khác để đảm bảo một năng suất sản xuất ổn định.

4.3.2. Quá trình xuôi dòng (thuận) hay ngược dòng ở những thiết bị phản ứng dị thể, liên tục

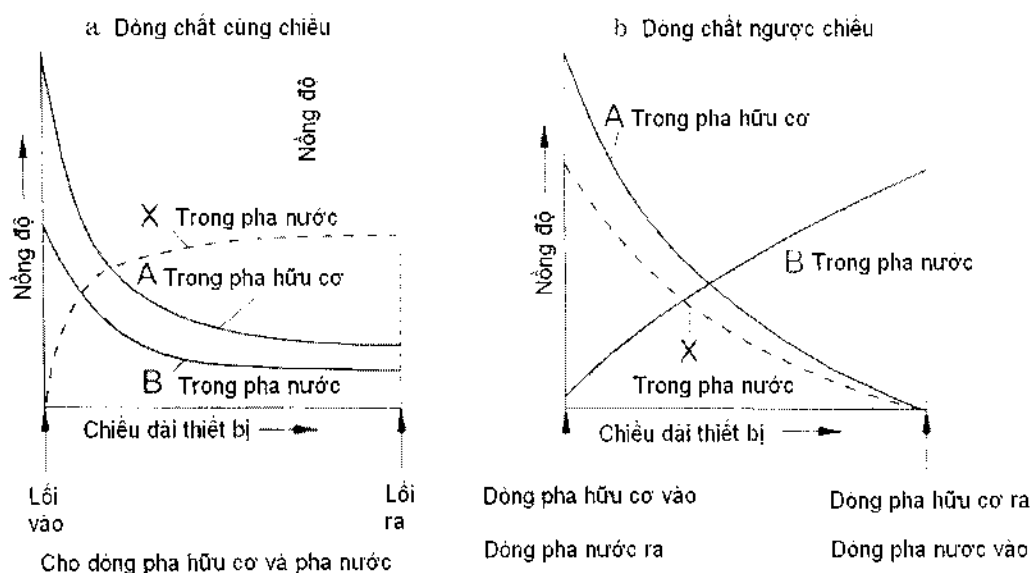
Chẳng hạn xét phản ứng giữa hai chất lỏng không tan vào nhau, nếu như đưa 2 dòng chất lỏng đó xuôi chiều vào thiết bị, thì ở ngay lối vào thiết bị phản ứng, vận tốc phản ứng sẽ rất lớn, làm cho chẳng hạn hiệu ứng nhiệt cũng sẽ rất cao và trên thực tế phản ứng gần như sẽ dừng lại chỉ sau một thời gian ngắn (do nồng độ của các cấu tử đã giảm đi đáng kể).

Nếu như cấp dòng ngược chiều, phân bố nồng độ các cấu tử như ở hình 1-17b.

Rõ ràng ở đầu vào của thiết bị, vận tốc phản ứng đủ cao bởi vì nồng độ của cấu tử A trong pha hữu cơ là rất lớn và nồng độ của cấu tử B trong pha nước chỉ là “phần còn lại”. Pha nước chứa hàm lượng sản phẩm C rất lớn. Ở đầu khác (ra) của thiết bị, pha nước không chứa sản phẩm C và lại có hàm lượng cấu tử B cao nhất, có thể phản ứng gần như hoàn toàn với lượng cấu tử A còn lại trong pha hữu cơ. Suốt cả chiều dài thiết bị, không có vị trí nào có vận tốc phản ứng cao như “vận tốc phản ứng ban đầu” ở trường hợp cấp dòng xuôi chiều. Phương pháp cấp dòng xuôi chiều, thường chỉ dùng trong trường hợp các chất phản ứng có thể trộn lẫn nhau thành một hỗn hợp ổn định (một huyền phù hay một nhũ tương ổn định). Chẳng hạn như ở quá trình trùng hợp nhũ tương cao su butadien styren. Hỗn hợp các pha phản ứng ở đây, xem gần như một pha đồng thể.

Phương thức ngược dòng rất phù hợp cho các trường hợp phản ứng nhanh trong đó một pha rất loãng ở ngay giai đoạn đầu tiên của quá trình. Mặt khác một cấu tử cũng sẽ được phản ứng hết nhờ nồng độ ban đầu rất cao ở một pha khác.

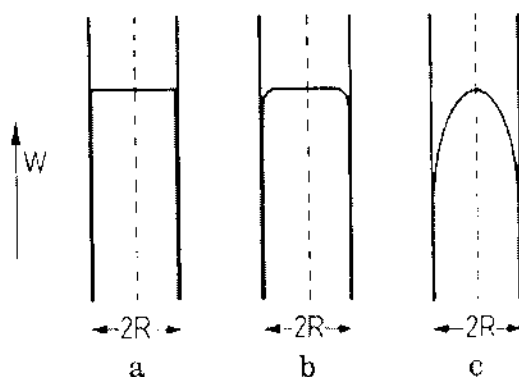
Trong thực tiễn kỹ thuật những ví dụ điển hình quan trọng cho phương thức cấp dòng ngược chiều, như là quá trình đốt quặng pyrit sản xuất hỗn hợp khí SO_2 , tránh phản ứng quá nhanh khi hàm lượng oxy trong dòng khí còn cao, ngăn chặn khả năng tỏa nhiệt mạnh, làm nóng chảy lớp Fe_2O_3 tạo thành.



Hình 1-17. Phân bố nồng độ trong 2 dòng chất lỏng không hoà tan vào nhau trong thiết bị kiểu đẩy lý tưởng khi dòng chất cùng chiều (a) và ngược chiều (b) của phản ứng A (trong pha hữu cơ) + B (trong pha nước) $\rightarrow$ X trong pha nước

4.4. Các thiết bị phản ứng trong thực tế kỹ thuật

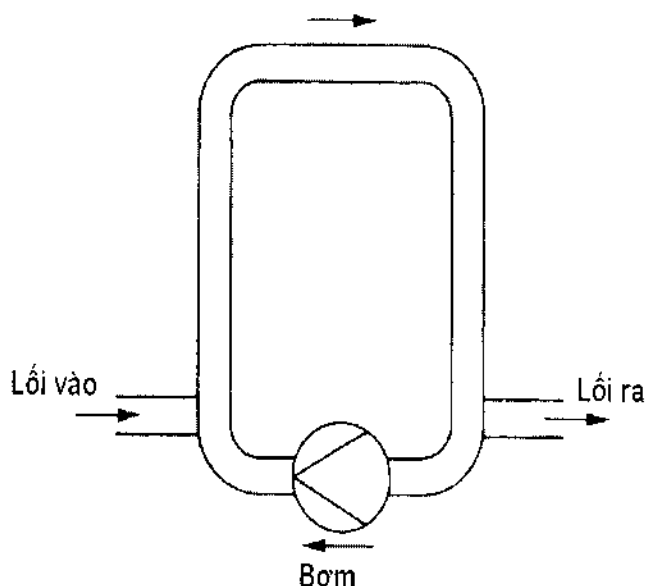
Các thiết bị để tiến hành các phản ứng đồng thể trong công nghiệp thường không khác mấy so với các dạng thiết bị cơ bản đã trình bày ở trên. Có chăng ở các thiết bị kiểu ống, tồn tại những sai khác do hiện tượng khuấy trộn theo chiều trục sinh ra. Chẳng hạn khác nhau giữa thiết bị có dòng chảy “màng” so với dòng theo “đẩy lý tưởng”. Chẳng hạn ở dòng chảy xoáy của các chất lỏng giọt, có thể xem là gần hơn cả so với cấu trúc dòng đẩy lý tưởng. Hình vẽ dưới đây cho ta thấy phân bố vận tốc dòng trong các ống có thành trơn, (hình 1-18)



Hình 1-18. Phân bố vận tốc dòng trong các ống nhẵn:
a) Dòng piston (đẩy lý tưởng);
b) dòng xoáy ; c) dòng chảy màng.

Với các thiết bị kiểu khuấy, sai lệch có thể là nồng độ các chất trong không gian phản ứng không như nhau do khuấy trộn chưa đủ mạnh hoặc độ nhớt của môi trường phản ứng quá lớn.

Với những phản ứng giữa những chất lỏng nhớt, thay vì thiết bị khuấy người ta dùng thiết bị phản ứng kiểu ống có khuấy trộn ngược. Ở đây một phần khối phản ứng được tách ra, tạo nên dòng khuấy trộn ngược (hình 1-19).



Hình 1-19. Sơ đồ thiết bị phản ứng khuấy trộn bằng dòng tuần hoàn, sử dụng cho các khối phản ứng lỏng có độ nhớt cao.

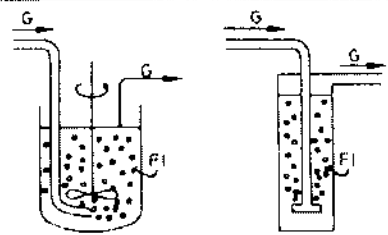
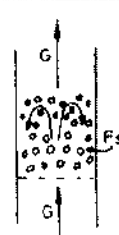
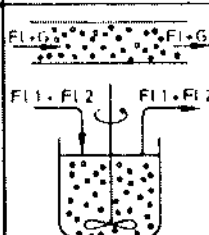
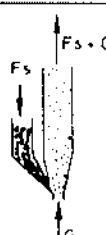
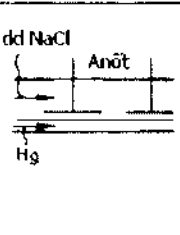
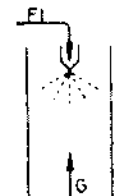
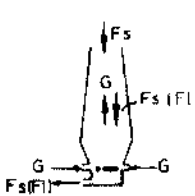
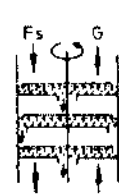
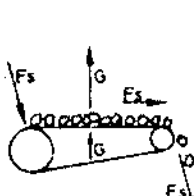
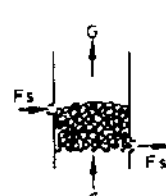
Phương thức cấp dòng này, thông qua một thời gian lưu đủ lớn, nồng độ của các chất trong không gian phản ứng là khá đều đặn và với những phản ứng toả nhiệt mạnh, độ nhớt của hỗn hợp cao, phân bố nhiệt độ cũng rất đều.

Để tiến hành các quá trình phản ứng dị thể, có thể sử dụng các thiết bị có dạng như sơ đồ sau đây (hình 1-20).

Với hệ chỉ có một pha là linh động (hệ bán liên tục), người ta dùng thiết bị như là thiết bị phản ứng kiểu gián đoạn, một pha này đi qua pha kia. Cũng có thể không cần trang bị cơ cấu khuấy trộn chất lỏng, mà khuấy trộn chỉ cần thông qua chuyển động của dòng khí qua lớp chất lỏng.

Với pha không linh động là chất rắn, có thể dùng thiết bị lớp tĩnh hay thiết bị có lớp chất rắn ở thể “tầng sôi” hoặc “giả lỏng”. Ngày nay, thiết bị có lớp tầng sôi ngày càng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp.

Với các hệ dị thể, phương pháp cấp dòng xuôi chiều như đã nói chỉ khi hỗn hợp phản ứng có thể trộn lẫn nhau như là một nhũ tương hay một huyền phù ổn định. Khi đó lựa chọn các thiết bị cũng hết như cho trường hợp phản ứng trong các hệ đồng thể: thiết bị kiểu ống, thiết bị kiểu khuấy hoặc dây thiết bị kiểu khuấy. Thông thường, người ta dùng pha “nhẹ” để

1) Thiết bị phản ứng bán liên tục			
Thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn đối với pha lỏng, chất khí đi qua	Thiết bị có lớp rắn tĩnh	Thiết bị có lớp chất rắn trong trạng thái sôi	
2) Các thiết bị phản ứng dòng chất cùng chiều			
Thiết bị phản ứng cho hệ huyền phù & nhũ tương	Thiết bị phản ứng cho hệ bụi	Thiết bị phản ứng có dòng vận chuyển	Thiết bị điện phân dung dịch NaCl, dùng catot Hg
3) Thiết bị phản ứng có dòng chất ngược chiều			
Tháp hấp thụ	Thiết bị phản ứng có lớp rắn chuyển động	Lò tầng	Lò quay
4) Thiết bị phản ứng có dòng chất chéo dòng			
Băng thiếu kết	Thiết bị phản ứng tầng sôi		

Fs = Chất rắn

FI = Chất lỏng

G = Chất khí

Hình 1-20: Các loại thiết bị phản ứng công nghiệp để tiến hành các phản ứng dị thể.

tải (vận chuyển) “pha nặng”, và khi đó ta có phương thức cấp dòng thuận chiều (xuôi chiều): chẳng hạn hệ phản ứng chất khí và hệ bụi, hệ khí/lỏng,... cấp dòng thuận chiều cũng dùng cho cả những hệ phản ứng điện hoá như điện phân dung dịch NaCl bằng phương pháp catot thuỷ ngân. Ở đây, thuỷ ngân (là catot) và dung dịch NaCl chuyển động thuận chiều nhau,

mặc dù về phương diện điện hoá học, cấp dòng ngược chiều sẽ tốt hơn, nhưng về phương diện kỹ thuật mà nói, việc cấp dung dịch NaCl và thuỷ ngân ngược chiều nhau trong thiết bị điện phân là không thể.

Các thiết bị tiến hành các quá trình dị thể với phương thức cấp dòng ngược chiều là rất phổ biến trong công nghiệp: các tháp hấp thụ, tháp rửa khí, các thiết bị có lớp chất rắn chuyển động như là lò nung xi măng, các lò quay sản xuất than hoạt tính, thiết bị sấy, các lò cao,... Bên cạnh phương thức cấp dòng thuận chiều và ngược chiều, còn có phương thức “cắt dòng”, (xem hình 1-20). Kể cả thiết bị có lớp tầng sôi cũng có thể xem như loại thiết bị có cấu trúc dòng theo kiểu “cắt dòng”.

Cũng có thể ghép nối nhiều thiết bị tiến hành quá trình dị thể có lớp chất rắn tĩnh với nhau thành từng hệ thống, đảm bảo tính liên tục của quá trình sản xuất. Khi đó, các thiết bị riêng lẻ hoạt động giống như các thiết bị kiểu ống, kể cả khi chúng không có dạng ống đi thẳng nữa.

4.5. Điều khiển nhiệt độ trong các thiết bị phản ứng

Nhiệt độ có ảnh hưởng rất lớn đến phản ứng hoá học. Như đã biết, vận tốc phản ứng thay đổi theo hàm số mũ, khi nhiệt độ của phản ứng hoá học biến thiên (phương trình Arrhenius). Mặt khác, các phản ứng hoá học luôn luôn gắn liền với hiệu ứng nhiệt của chúng, cho nên để xác lập một chế độ nhiệt độ cho thiết bị phản ứng hóa học cần phải có những biện pháp kỹ thuật gọi là biện pháp điều khiển nhiệt độ các thiết bị phản ứng và có thể theo các phương thức sau:

1. Làm nguội hoặc đun nóng trực tiếp hỗn hợp phản ứng trong suốt thời gian phản ứng, bằng cách đưa vào hệ những chất phản ứng mà nhiệt hàm của nó hoặc nhiệt chuyển hóa nó có thể sử dụng để điều khiển nhiệt độ của hệ.

2. Trao đổi nhiệt gián tiếp trong không gian phản ứng, nghĩa là cấp hay rút nhiệt thông qua một bề mặt trao đổi nhiệt.

3. Tuần hoàn một phần hay tất cả hỗn hợp phản ứng qua một thiết bị trao đổi nhiệt nằm bên ngoài thiết bị phản ứng.

Trường hợp nhiệt độ của phản ứng không được điều khiển thông qua trao đổi nhiệt với môi trường bên ngoài, người ta gọi là thiết bị phản ứng không có điều khiển nhiệt độ hay còn gọi là thiết bị phản ứng đoạn nhiệt.

Việc chuyển đổi giữa tiến hành quá trình đoạn nhiệt (thiết bị phản ứng đoạn nhiệt) và thiết bị phản ứng có trao đổi nhiệt theo các phương thức (1) và (3) ở trên, nói chung là khá linh động và mềm mại. Chẳng hạn có thể làm nguội hỗn hợp phản ứng thông qua bay hơi một cấu tử nào đó rồi dẫn ra khỏi thiết bị, ở đây không hề có một giải pháp phụ trợ nào, nên

ta cũng có thể xem như đang tiến hành phản ứng theo chế độ đoạn nhiệt. Phương thức đun nóng dòng “hồi lưu”, nghĩa là hồi lưu trở lại không gian phản ứng những cấu tử đã được làm nguội ở bên ngoài là một ví dụ điển hình cho biện pháp điều khiển nhiệt độ, rất thông dụng trong công nghiệp hoá chất.

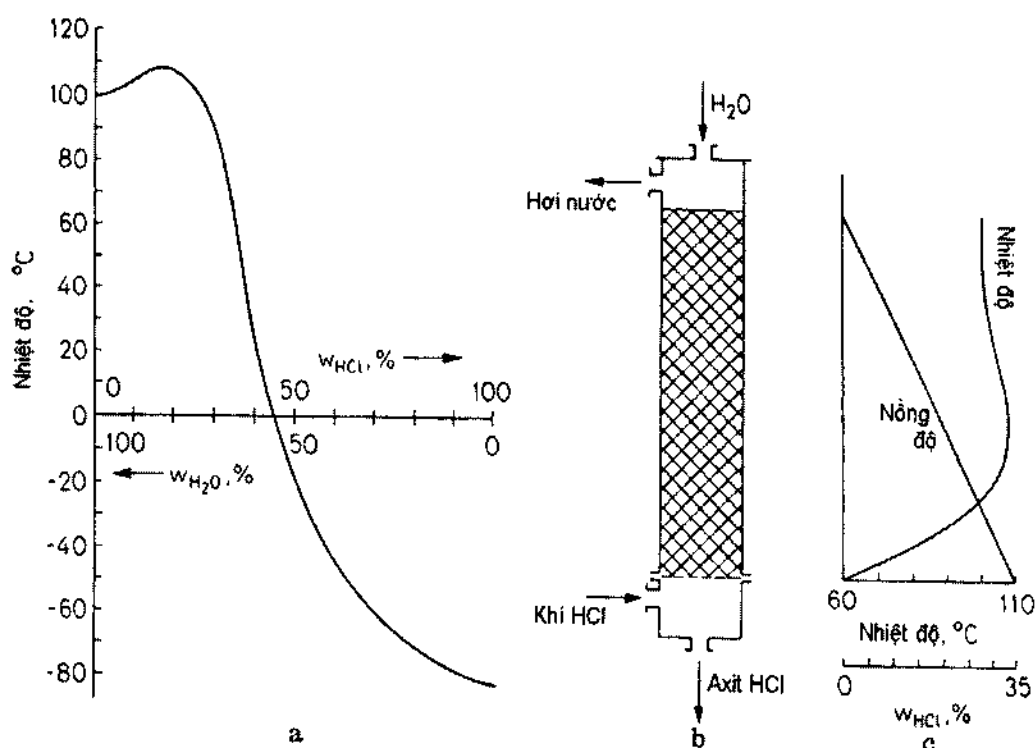
4.5.1. Thiết bị phản ứng đoạn nhiệt

Các biện pháp nhằm điều khiển nhiệt độ cho thiết bị phản ứng hóa học nói chung đều rất tốn kém. Vì vậy, trong điều kiện có thể người ta cố gắng hướng đến những quá trình phản ứng đoạn nhiệt. Về nguyên tắc, ở những quá trình liên tục, khái niệm “đoạn nhiệt” là không có thể, bởi vì nhiệt hàm của dòng chất phản ứng đi vào và của dòng hỗn hợp phản ứng đi ra khỏi thiết bị đã có thể là rất khác nhau. Nhưng trong công nghiệp, khái niệm “đoạn nhiệt” được hiểu là những thiết bị không có những *trao đổi nhiệt cưỡng bức* với bên ngoài.

Ở những thiết bị phản ứng đoạn nhiệt, tổn hao nhiệt chẳng hạn thông qua bức xạ từ thành thiết bị vào môi trường xung quanh cũng ảnh hưởng lớn đến nhiệt độ vùng phản ứng. Nhiều phản ứng tỏa nhiệt trong công nghiệp được đảm bảo giữ nhiệt độ của quá trình chỉ thông qua “tổn thất” nhiệt. Ví dụ điển hình là quá trình đốt pyrit, sản xuất hỗn hợp khí SO_2 trong công nghiệp sản xuất axit sulfuric. Ở đây, tại miền nhiệt độ cao hơn 600°C không hề có điều khiển nhiệt độ nữa. Vấn đề đặt ra ở đây là tính kinh tế: liệu mất mát năng lượng (tổn hao) và đầu tư trang bị hệ thống làm nguội để điều khiển nhiệt độ thì đường nào có lợi hơn?

Trường hợp tiến hành những phản ứng trong pha lỏng, thường người ta sử dụng phương pháp “làm nguội bằng chất lỏng sôi”. Ở đây (kể cả ở những phản ứng polymer hoá tỏa nhiệt rất mạnh), người ta bốc hơi nước hoặc một dung môi nào đó (như là một dung môi hoặc một phụ liệu) để ổn định nhiệt độ phản ứng. Ngưng tụ và hồi lưu chất lỏng sôi ấy được tiến hành ở bên ngoài không gian phản ứng.

Một ví dụ nữa về việc ổn định nhiệt độ vùng phản ứng thông qua nhiệt phản ứng là quá trình đoạn nhiệt hấp thụ chlorua hydro, sản xuất axit clorhydric. Trong quá trình nhiệt hấp thụ làm bốc hơi nước và thoát ra ở đỉnh tháp, ở đáy tháp ta thu được axit clorhydric 30 - 33%.



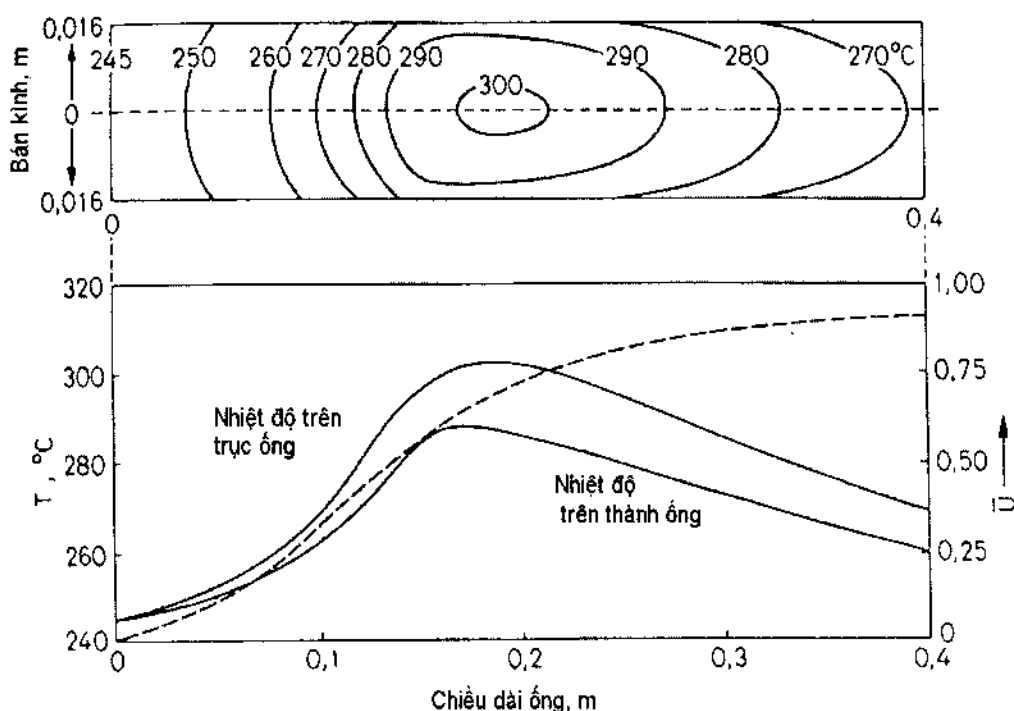
Hình. 1-21. Hấp thụ đoạn nhiệt HCl, sản xuất axit Chlorehidric 30-33%:

- a) Nhiệt độ sôi trong 2 hệ cấu tử H_2O/HCl ;
- b) Làm việc của tháp đệm, ngược dòng, làm nguội bằng hơi nước;
- c) Phân bố nhiệt độ và nồng độ trong pha dung dịch trong tháp.

4.5.2. Điều khiển nhiệt độ trong thiết bị phản ứng, thông qua trao đổi nhiệt gián tiếp

Nhiệt độ của không gian phản ứng có thể là không đổi trong suốt quá trình phản ứng (quá trình đẳng nhiệt) và cũng có thể được khống chế theo một chương trình nào đó (quá trình đa nhiệt) thông qua phương thức trao đổi nhiệt gián tiếp.

Quá trình đẳng nhiệt thực sự chỉ có thể khi làm *nguội trực tiếp* bằng bay hơi chất lỏng ở những thiết bị làm việc liên tục. Ngược lại, do về phương diện kỹ thuật là tốn kém (về đầu tư) và không thuận lợi, nên việc đảm bảo điều khiển nhiệt độ để đạt điều kiện đẳng nhiệt bằng cách trao đổi nhiệt gián tiếp là *hầu như không có thể thực hiện* được trong công nghiệp (hình 1-22).



Hình 1-22: Phân bố nhiệt độ và độ chuyển hoá trong 1 thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng, quy mô phòng thí nghiệm, tiến hành phản ứng: $C_6H_6 + HCl + 1/2 O_2 \rightarrow C_6H_5Cl + H_2O$.

Trên hình 1-22 là một ví dụ về quá trình phản ứng xúc tác dị thể, toả nhiệt và được trao đổi nhiệt gián tiếp nhờ một tác nhân tải nhiệt có nhiệt độ thay đổi, phân bố nhiệt độ dọc theo trục ống và đồng theo thành ống cho thấy quan hệ giữa nhiệt độ và độ chuyển hoá trung bình trên một tiết diện ngang, trong khi các đường đẳng nhiệt trong tiết diện dọc cho ta thấy ảnh hưởng của độ dẫn nhiệt của xúc tác và hiện tượng quá nhiệt ở vùng giữa ống.

Như đã biết, hiệu quả của quá trình trao đổi nhiệt gián tiếp phụ thuộc vào cấp nhiệt giữa các lưu thể đến thành ngăn cách, vào độ dẫn nhiệt của thành và vào chênh lệch nhiệt độ giữa 2 lưu thể. Khi trở lực của quá trình trao đổi nhiệt quá lớn, khó khắc phục, chỉ có thể tăng động lực của quá trình tức là tăng chênh lệch nhiệt độ giữa khối phản ứng và chất tải nhiệt. Trên quan điểm về nhiệt dung cũng như về truyền nhiệt, các chất lỏng sôi và các chất hơi ngưng tụ là những chất tải nhiệt có nhiều ưu điểm hơn cả. Cho nên, trong thực tế công nghiệp, người ta cố gắng sử dụng các loại chất tải nhiệt này (ví dụ như sưởi bằng hơi nước, làm lạnh bằng bốc hơi amoniac lỏng,...).

Bảng 1-2 dưới đây liệt kê một số chất tải nhiệt thông dụng.

Bảng 1-2: Một số chất tải nhiệt thông dụng

Chất tải nhiệt	Miền nhiệt độ ứng dụng (°C)	
	Áp suất thường	Áp suất cao
(1)	(2)	(3)
Dầu tải lạnh trên cơ sở glycol (glycerin)	Lạnh đến -33°C	
Dung dịch muối	-55°C	
Nước	Nóng đến + 100	+ 250
Dầu khoáng	+200	+ 300
Hỗn hợp diphenyl	+ 250	+ 400
Dầu silicon	+ 400	
Hỗn hợp muối nóng chảy	+ 500	

Bảng trên cho thấy không nên dùng nước để đun nóng trên 250°C, mà ở nhiệt độ đó nên dùng hỗn hợp diphenyl. Hỗn hợp muối nóng chảy $\text{KNO}_3/\text{KNO}_2$ cũng có nhược điểm lớn là sẽ đông rắn ở nhiệt độ $T' = +142^\circ\text{C}$. Tất nhiên, do tính chất đặc biệt của hơi nước, mà nó được sử dụng rất phổ biến trong công nghiệp hoá học. Ở các nhà máy lớn, thường có trạm cung cấp hơi nước lên mạng ống cung cấp thường ở áp suất thấp 2,5 - 4 bar hoặc ở áp suất cao 20 - 50 bar (tương ứng 220 - 260°C).

Người ta cũng dùng điện để đun nóng, nhưng chỉ khi giá thành điện đủ thấp (thường là $\leq 0,02 \text{ USD / kWh}$).

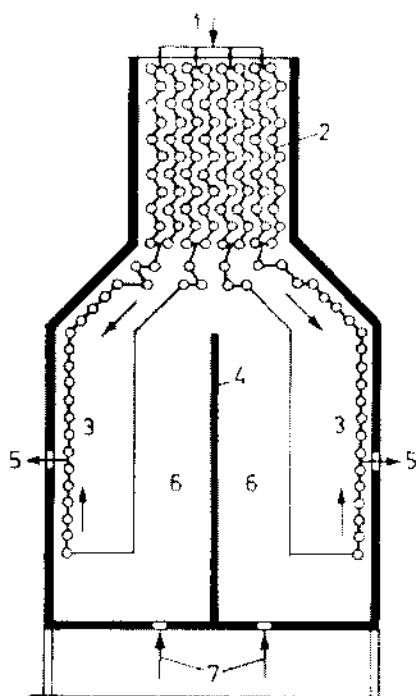
Ngoài truyền nhiệt gián tiếp thông qua đối lưu, trong công nghiệp hoá học cũng có những quá trình truyền nhiệt trong các thiết bị phản ứng, ở đó chênh lệch nhiệt độ giữa nguồn nhiệt và đối tượng được cấp nhiệt hết sức. Khi đó quá trình truyền nhiệt xảy ra theo cơ chế bức xạ nhiệt. Điển hình cho quá trình truyền nhiệt bức xạ là ở lò ống trong công nghiệp chế biến dầu mỏ.

Lò ống (hình 1-23) về thực tế là một thiết bị phản ứng kiểu ống, dùng để đun nóng các nguyên liệu cho các quá trình cracking, chưng cất dầu mỏ,...

Hỗn hợp cần phải đốt nóng đi vào từ (1) qua vùng đối lưu được đun nóng gián tiếp chạm bằng khối lò rồi đi vào vùng bức xạ (3). Ở đây chúng được đốt nóng rất nhanh cho đến nhiệt độ cực đại cần thiết. Quá trình truyền nhiệt ở vùng (3) này là bức xạ từ tường bức xạ (4) (bằng gốm chịu nhiệt) có nhiệt độ rất cao, lên hệ thống ống. Hỗn hợp phản ứng đi ra theo cửa (5) để gia công tiếp. Nhiên liệu khí hay dầu đốt đưa vào buồng đốt (6) qua cửa (7). Trong buồng đốt nhiên liệu bị đốt cháy và đốt nóng tường bức xạ (4).

Lò ống dùng đốt nóng hỗn hợp cracking để sản xuất etylen,... đến 800 - 900 °C.

Vấn đề rất lớn ở đây là vật liệu để chế tạo lò ống. Thường sử dụng trong công nghiệp là hợp kim đặc biệt của sắt - nikel - crôm và nhôm.



Hình 1-23. Lò ống truyền nhiệt bức xạ và đối lưu dùng trong công nghiệp lọc dầu và hoá dầu.

- 1 - Lối vào thiết bị;
- 2 - Vùng đối lưu;
- 3 - Vùng bức xạ;
- 4 - Tường bức xạ;
- 5 - Lối ra khỏi lò;
- 6 - Buồng đốt;
- 7 - Nhiên liệu vào.

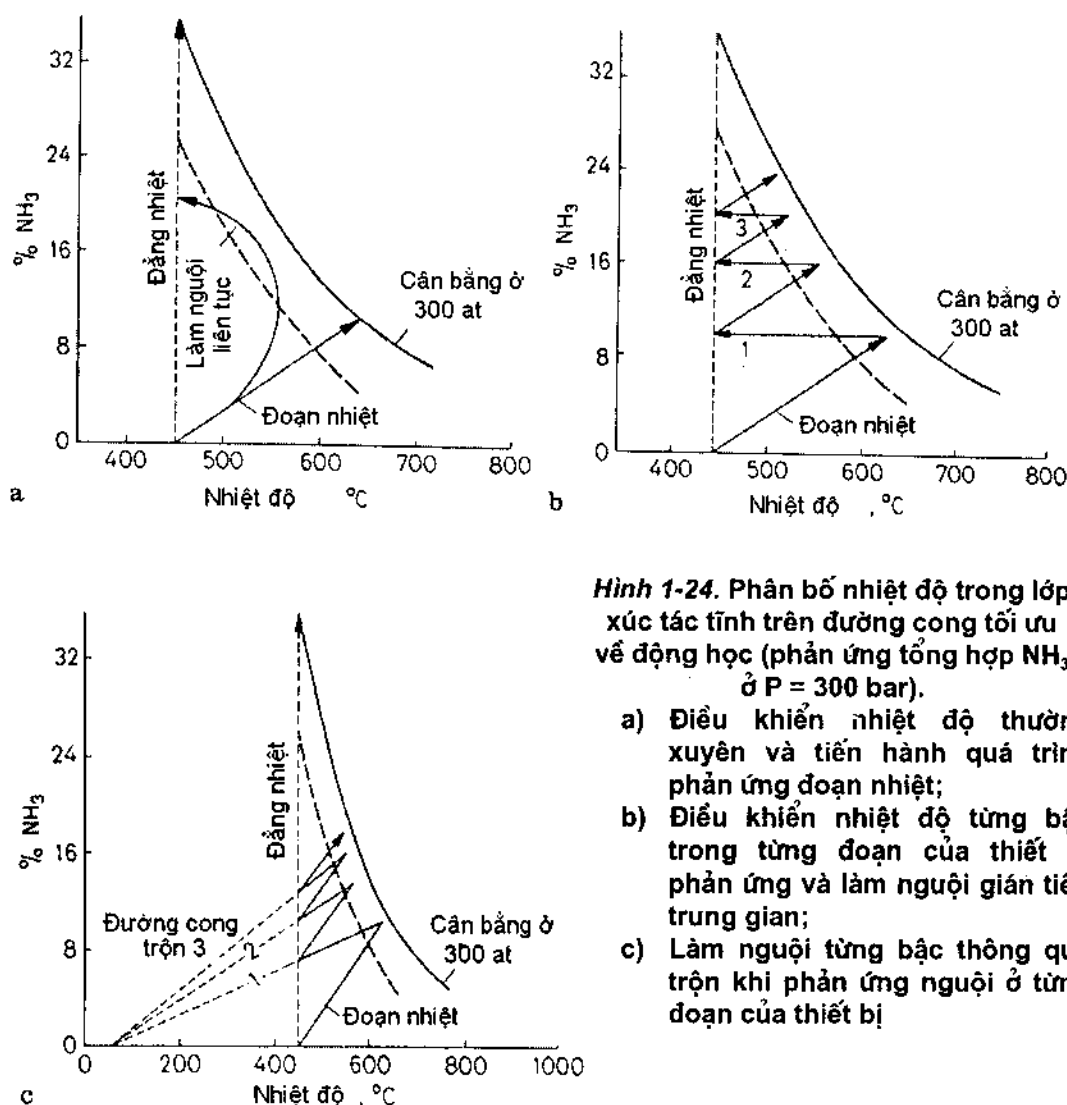
4.5.3. Điều khiển nhiệt độ các thiết bị xúc tác dị thể

Các phản ứng xúc tác dị thể là những hệ phản ứng phổ biến nhất trong công nghiệp và thường toả nhiệt rất mạnh như phản ứng oxyhoá SO_2 , phản ứng tổng hợp NH_3 , các phản ứng oxyhoá trong công nghiệp hoá dầu,... Với những phản ứng có hiệu ứng nhiệt thấp, việc điều khiển nhiệt độ là không khó.

Với những phản ứng toả nhiệt mạnh, lại có thể là phản ứng nối tiếp, thường người ta làm nguội gián tiếp bằng chất lỏng sôi và để tăng hiệu quả của quá trình trao đổi nhiệt, người ta tăng vận tốc đối lưu của từng lưu thể. Với hỗn hợp phản ứng, vận tốc dòng đó qua lớp xúc tác rất lớn, và ống xúc tác lại rất nhỏ (thường $d \leq 20 \text{ mm}$) để tránh gradient nhiệt độ theo hướng kính. Quá trình như đã đề cập, thường là: tổng hợp VC từ acetylen, oxyhoá etylen, oxyhoá xylen để sản xuất anhydric phtalic... và với những thiết bị phản ứng như vậy, người ta cố gắng đạt một nhiệt độ trung bình tối ưu.

Những phản ứng toả nhiệt thuận nghịch việc điều khiển nhiệt độ phải tìm được phân bố nhiệt độ tối ưu, chỉ một khoảng thích hợp của độ chuyển hoá mà ở đó còn phải đạt được vận tốc phản ứng đủ lớn.

Để giải quyết vấn đề, phải có 2 quyết định: thứ nhất đó là chọn nhiệt độ bắt đầu phản ứng đủ thấp đến mức có thể. Trên thực tế phải là nhiệt độ mà ở đó, xúc tác có hoạt tính đủ cao, người ta cũng gọi là nhiệt độ châm mồi.



Hình 1-24. Phân bố nhiệt độ trong lớp xúc tác tính trên đường cong tối ưu về động học (phản ứng tổng hợp NH₃ ở P = 300 bar).

- Điều khiển nhiệt độ thường xuyên và tiến hành quá trình phản ứng đoạn nhiệt;
- Điều khiển nhiệt độ từng bậc trong từng đoạn của thiết bị phản ứng và làm nguội gián tiếp trung gian;
- Làm nguội từng bậc thông qua trộn khí phản ứng nguội ở từng đoạn của thiết bị

Hình 1-24a là trạng thái cân bằng của phản ứng tổng hợp amoniac như là hàm của nhiệt độ. Đường nét đứt là phân bố nhiệt độ tối ưu ứng với vận tốc phản ứng cao và nhiệt độ chậm mỗi là 450°C.

Thứ hai là phải điều khiển nhiệt độ của hệ như thế nào, chẳng hạn làm nguội liên tục hay điều khiển như là một hệ đa nhiệt. Khi làm nguội liên tục ta có hình ảnh của một quá trình đa nhiệt (có thể làm nguội bằng dòng khí phản ứng nguội đi ngược chiều như là tác nhân làm nguội).

Ngày nay người ta thường chia xúc tác thành nhiều lớp mỏng, mỗi lớp làm việc theo chế độ như là “đoạn nhiệt” và rõ ràng, trong mỗi lớp như vậy, rất nhanh chóng đạt được độ

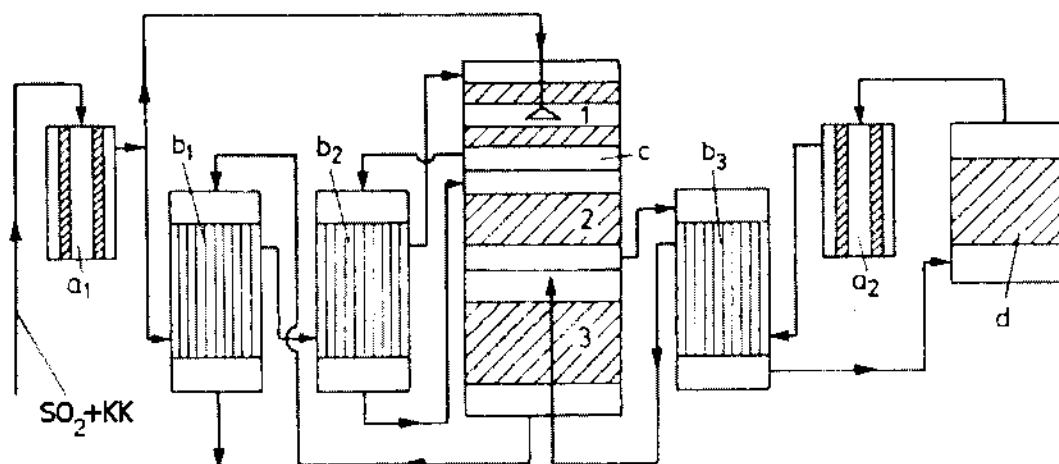
chuyển hoá cân bằng, nghĩa là phản ứng sẽ dừng lại nếu như ta không làm nguội hỗn hợp phản ứng. Ở đây có hai khả năng điều khiển:

a) Làm nguội trung gian, nghĩa là dẫn hỗn hợp phản ứng ra ngoài, làm nguội gián tiếp trong một thiết bị trao đổi nhiệt rồi lại đưa vào thiết bị phản ứng.

Phân bố nhiệt độ trong các lớp xúc tác “đoạn nhiệt” có làm nguội trung gian trình bày ở hình 1-24b.

b) Trộn hỗn hợp khí phản ứng còn nguội vào với hỗn hợp phản ứng sau mỗi lớp xúc tác đoạn nhiệt. Tương ứng với mỗi quy luật trộn, ta thu được một độ giảm nhiệt độ, nhưng vì ta trộn một lượng hỗn hợp khí phản ứng mới vào nên độ chuyển hoá sẽ giảm đi. Bằng nhiều lần trộn và qua nhiều lớp xúc tác, ta có phân bố nhiệt độ của các lớp xúc tác trong trường hợp như ở hình 1-24b.

Trong thực tế công nghiệp, người ta phối hợp cả hai phương án trên: làm nguội gián tiếp trung gian và trộn thêm khí phản ứng nguội, chẳng hạn ở hệ thống thiết bị oxy hoá SO_2 , sản xuất axit sulfuric (hình 1-25).



Hình 1-25. Sơ đồ dây chuyền công nghệ sản xuất H_2SO_4 bằng phương pháp công nghệ hấp thụ trung gian (công nghệ tiếp xúc hai lần):

- a_1, a_2 – Tách giọt axit;
- b_1, b_2, b_3 – Thiết bị trao đổi nhiệt;
- c – Thiết bị phản ứng có 3 lớp xúc tác 1-3;
- d – Tháp hấp thụ trung gian.

Chương 2

CƠ SỞ HOÁ LÝ CỦA CÁC QUÁ TRÌNH VÀ THIẾT BỊ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

I. BÀI TOÁN TỶ LƯỢNG HOÁ HỌC

Như đã đề cập ở trên, để hiểu biết và điều khiển hệ phản ứng hoá học, phải tiến hành các phép định lượng mà nội dung chủ yếu là lập và giải các bài toán cân bằng chất, cân bằng năng lượng trên cơ sở quan hệ hàm số giữa các thông số công nghệ và các đại lượng mục tiêu. Các tính toán định lượng cho một hệ phản ứng hoá học trước hết dựa trên cơ sở các hiểu biết về bản chất hoá lý của quá trình: động hoá học, động học các quá trình vận tải chất và năng lượng, cân bằng hóa học. Mở đầu cho các phép tính toán đó, trong chương này trình bày phép tính tỷ lượng hoá học và kết hợp giữa tính toán tỷ lượng hoá học với động hoá học.

1.1. Quan hệ giữa độ chuyển hoá của phản ứng hoá học và thành phần khối phản ứng

Trên cơ sở định nghĩa độ tiến triển của phản ứng hoá học ξ , ở trên đây ta đã tính được thành phần của hỗn hợp phản ứng theo độ tiến triển ξ (biểu thức 1-10). Nhưng như đã biết, độ tiến triển của phản ứng hoá học là một đại lượng dung độ chỉ có thể tính được thông qua các đại lượng khác mà không thể đo trực tiếp được. Cho nên ở phần này trình bày các phương trình tính toán thành phần của khối phản ứng thông qua độ chuyển hóa của phản ứng hoá học.

Nếu hệ chỉ có một phản ứng hoá học dạng:



Gọi A_i là các cấu tử trong hệ và v_i là hệ số tỷ lượng của các cấu tử A_i tương ứng trong phương trình hoá học, nếu như A_i và A_k là những cấu tử thuộc hệ phản ứng (1.1) thì với hệ kín ta phải có:

$$\frac{v_i}{v_k} = \frac{n_i^0 - n_i}{n_k^0 - n_k} \quad (2.2)$$

Và với hệ mở khi gọi n_i là mật độ dòng liên tục cấu tử thứ i (kmol/h, mol/s) đi qua vùng phản ứng ta phải có:

$$\frac{v_i}{v_k} = \frac{\dot{n}_i^0 - \dot{n}_i}{\dot{n}_k^0 - \dot{n}_k} \quad (2.3)$$

Nếu như xem A_i là sản phẩm phản ứng và A_k là chất phản ứng thì vì $v_k < 0$, cho nên:

$$\frac{v_i}{|v_k|} = \frac{n_i - n_i^0}{n_k^0 - n_k} \quad (2.4)$$

Với thiết bị làm việc trong dòng liên tục (hệ mở) ta có :

$$\frac{v_i}{|v_k|} = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_i^0}{\dot{n}_k^0 - \dot{n}_k} \quad (2.5)$$

Nếu ta xem cấu tử k là cấu tử chìa khoá, nghĩa là từ sự thay đổi số mol hoặc độ chuyển hoá của cấu tử k có thể tính được các đại lượng kể trên cho mọi cấu tử khác, với kí hiệu độ chuyển hóa của nó là U_k ta có :

$$n_i = n_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot n_k^0 \cdot U_k \quad (2.6)$$

hoặc:

$$C_i V_R = C_i^0 V_R^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot C_i^0 V_R^0 \cdot U_k \quad (2.7)$$

Trong hệ mở các biểu thức tương ứng sẽ là :

$$\dot{n}_i = \dot{n}_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot C_k^0 \cdot \dot{V}^0 \cdot U_k \quad (2.8)$$

hoặc:

$$C_i \cdot \dot{V} = C_i^0 \cdot \dot{V}^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot C_k^0 \cdot \dot{V}^0 \cdot U_k \quad (2.9)$$

Nếu như cả hai cấu tử thứ i và thứ k đều là chất phản ứng thì :

$$\dot{n}_i^0 U_i = \left| \frac{v_i}{v_k} \right| \cdot \dot{n}_k^0 \cdot U_k \quad (2.10)$$

và các nguyên liệu đó (i và k) phối trộn theo tỷ lệ lượng hoá học, nghĩa là:

$$\left| \frac{v_i}{v_k} \right| = \frac{\dot{n}_i^0}{\dot{n}_k^0} \quad (2.11)$$

Do đó:

$$U_i = U_k \quad (2.12)$$

Cho nên theo (1.8) ta có:

Đối với thiết bị phản ứng gián đoạn (hệ kín):

$$\sum_i n_i = \sum_i n_i^0 + \frac{\bar{v}}{|v_k|} \cdot n_k^0 \cdot U_k \quad (2.13)$$

và đối với thiết bị phản ứng liên tục (hệ mở):

$$\sum_i \dot{n}_i = \sum_i \dot{n}_i^0 + \frac{\bar{v}}{|v_k|} \cdot \dot{n}_k^0 \cdot U_k \quad (2.14)$$

Phần mol của các cấu tử trong hệ tương ứng sẽ là:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{x_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot U_k}{1 + \frac{\bar{v}}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot U_k} \quad (2.15)$$

và:

$$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum_i \dot{n}_i} = \frac{x_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot U_k}{1 + \frac{\bar{v}}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot U_k} \quad (2.16)$$

Ngược lại khi biết thành phần (phần mol) của các cấu tử trong hệ, ta tính được độ chuyển hoá của chúng:

$$U_k = \frac{x_i^0 - x_i}{\frac{x_k^0}{|v_k|} \cdot (x_i \cdot \bar{v} - v)} \quad (2.17)$$

Trường hợp trong hệ xảy ra nhiều phản ứng ($j = 1, 2, 3, \dots, m$ - hệ phản ứng phức tạp), thành phần của hệ được tính theo độ chuyển hóa theo biểu thức:

$$x_i = \frac{x_i^0 + \frac{v_{i1}}{|v_{k1}|} \cdot x_k^0 \cdot U_{k1} + \frac{v_{i2}}{|v_{k2}|} \cdot x_k^0 \cdot U_{k2} + \dots + \frac{v_{ij}}{|v_{kj}|} \cdot x_k^0 \cdot U_{kj}}{1 + \frac{\bar{v}_{i1}}{|v_{k1}|} \cdot x_k^0 \cdot U_{k1} + \frac{\bar{v}_{i2}}{|v_{k2}|} \cdot x_k^0 \cdot U_{k2} + \dots + \frac{\bar{v}_{ij}}{|v_{kj}|} \cdot x_k^0 \cdot U_{kj}} \quad (2.18)$$

trong đó : $\bar{v}_{ij} = \sum_i v_{ij}$ trong phản ứng thứ j;

U_{kj} : độ chuyển hoá thứ k trong phản ứng thứ j;

v_{ij} : hệ số tỷ lượng của cấu tử thứ i trong phản ứng thứ j.

Phương pháp tính thành phần của hỗn hợp phản ứng được nêu ra ở đây có thể sử dụng rất thuận lợi trong tính toán độ chuyển hóa tối đa về phương diện nhiệt động, đồng thời sử dụng tốt trong các phép tính động học dùng trong thiết kế thiết bị phản ứng hoá học.

1.2. Cơ sở và mục đích của tính toán của tỷ lượng hóa học

Người ta gọi tỷ lượng hoá học là lý thuyết về tính qui luật của sự thay đổi thành phần hỗn hợp phản ứng trong tiến trình của quá trình hoá học. Chẳng hạn có phản ứng hoá học:



Thấy rằng khi tiêu hao 1 mol cacbon monoxyl thì đồng thời cũng tiêu hao 3 mol hydro tạo thành 1 mol metan và 1 mol nước. Nghĩa là :

$$\Delta n_{\text{CO}} = 1/3 \Delta n_{\text{H}_2} = -\Delta n_{\text{CH}_4} = -\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.20)$$

trong đó Δn_i là thay đổi số mol của cấu tử thứ i .

Nếu như có một hỗn hợp gồm N cấu tử $A_1, A_2, \dots, A_N$ phản ứng với nhau; về nguyên tắc chúng ta chưa thể biết được chúng phản ứng với nhau theo sơ đồ nào và do đó để mô tả hệ chúng ta cũng không thể biết cần bao nhiêu phương trình hoá học (còn gọi là phương trình tỉ lượng) tương ứng với hệ đơn giản hay phức tạp.

Phép tính toán tỉ lượng hoá học cho phép trả lời những câu hỏi sau đây:

1. Cần phải biết thay đổi số mol của ít nhất bao nhiêu cấu tử và cụ thể là những cấu tử nào để có thể tính toán được sự thay đổi số mol của tất cả các cấu tử trong hệ. Các cấu tử đó được gọi là các cấu tử chìa khoá và để mô tả hệ buộc phải xác định được sự thay đổi số mol của chúng bằng thực nghiệm. Sự thay đổi số mol của các cấu tử còn lại tính được nhờ chính phép tính toán tỉ lượng hoá học.

2. Cần phải biết ít nhất là bao nhiêu phương trình phản ứng hoá học để tính toán được thay đổi số mol của mọi cấu tử trong hệ.

Các phản ứng đó được gọi là phản ứng chìa khoá.

3. Trong một hệ phản ứng phức tạp, thay đổi số mol đã đo được của các cấu tử và tiến trình của các phản ứng liên quan với nhau như thế nào?

4. Các phản ứng chìa khoá có đủ để mô tả tiến trình xảy ra thực tế của các phản ứng hoá học cũng như động học của các phản ứng đó hay không?

Cơ sở khoa học của tỉ lượng hoá học là định luật bảo toàn khối lượng, nghĩa là *trong một hệ phản ứng, số nguyên tử của mọi nguyên tố (trong hệ) không thay đổi*:

$$\sum_{i=1}^N \beta_{hi} n_i = b_h \quad \text{với } h = 1, 2, \dots, L \quad (2.21)$$

ở đây L : số nguyên tố hoá học, ký hiệu qua chỉ số $h = 1, 2, \dots, L$;

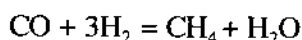
N : số cấu tử ký hiệu qua chỉ số $i = 1, 2, \dots, N$;

β_{hi} : hệ số của nguyên tố h trong cấu tử $i (A_i)$;

n_i : số mol cấu tử A_i ;

b_h : số lượng nguyên tử của nguyên tố h trong toàn hỗn hợp.

Ví dụ 2.1: Xét phản ứng:



Thấy $h = 1, 2, 3 = \text{C}, \text{H}, \text{O}$

$i = 1, 2, 3, 4 = \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$

Ta viết phương trình (1.21) cho nguyên tố hydro ứng với phản ứng trên, được:

$$0n_1 + 2n_2 + 4n_3 + 2n_4 = b_2 = b_H$$

Nếu như lượng ban đầu của cấu tử thứ i là n_i^0 và ở một thời điểm nào đó của tiến trình phản ứng hoá học là n_i thì chênh lệch số mol là:

$$-\Delta n_i = n_i^0 - n_i \quad (2.22)$$

Và như đã nói, lượng vật chất của tất cả các nguyên tố có mặt trong hệ phải không thay đổi, nghĩa là luôn luôn áp dụng được cân bằng các nguyên tố kể cả khi bắt đầu và khi kết thúc phản ứng.

$$\sum_i \beta_{hi} \cdot n_i = \sum_i \beta_{hi} \cdot n_i^0 = b_h \quad (2.23)$$

Do đó:

$$\sum_i \beta_{hi} \cdot \Delta n_i = 0, \quad h = 1, 2, \dots, L \quad (2.24)$$

Đây là phương trình cơ bản của tỷ lệ lượng hoá học, nó cho phép chúng ta tiến hành các phép tính toán để xác định số phản ứng chia khoá, số cấu tử chia khoá. Phương trình này thường được viết dưới dạng ma trận:

$$(B) (\Delta n) = 0 \quad (2.25)$$

trong đó (B) là ma trận nguyên tố cấu tử.

Ví dụ 2.2: Lập ma trận nguyên tố cấu tử cho hệ phản ứng tổng hợp amoniac từ hydro và nitơ:

				N		
	h	nguyên tố	cấu tử i	1 N ₂	2 H ₂	3 NH ₃
L	12	N H		2 0	0 2	1 3

1.3. Xác định các cấu tử chìa khoá

Về nguyên tắc, công thức nguyên của các cấu tử A_i trong hệ cần nghiên cứu bao giờ cũng đã biết cho nên hệ phương trình (2.25) là một hệ phương trình tuyến tính thuần nhất (các vế phải bằng 0) với N ẩn số Δn_i và các hệ số β_{hi} đã biết. Hạng của ma trận hệ số (B) (ma trận nguyên tố cấu tử) có kích thước $L \times N$ chẳng hạn là R_β .

Thông thường trong các hệ phản ứng cần nghiên cứu, số cấu tử A_i (N) rất lớn hơn số nguyên tố (L) có mặt trong các cấu tử cho nên gần như trong mọi trường hợp, hạng của ma trận (B) chỉ bằng L , nghĩa là $R_\beta = L$. Điều đó cũng có nghĩa là hệ (2.25) bất định. Để giải những hệ phương trình bất định như vậy, theo các qui tắc của đại số tuyến tính người ta tìm R_β ẩn số kết hợp là những hàm số của $N - R_\beta$ ẩn số 'tự do' còn lại. Trong trường hợp của chúng ta, giá trị của các ẩn số tự do chính là thay đổi số mol của các cấu tử chìa khoá trong hệ và khi đã biết $N - R_\beta$ thay đổi số mol của các cấu tử chìa khoá, theo định nghĩa ta có thể tính được thay đổi số mol của tất cả các cấu tử còn lại. Số các cấu tử chìa khoá do đó là:

$$R = N - R_\beta \quad (2.26)$$

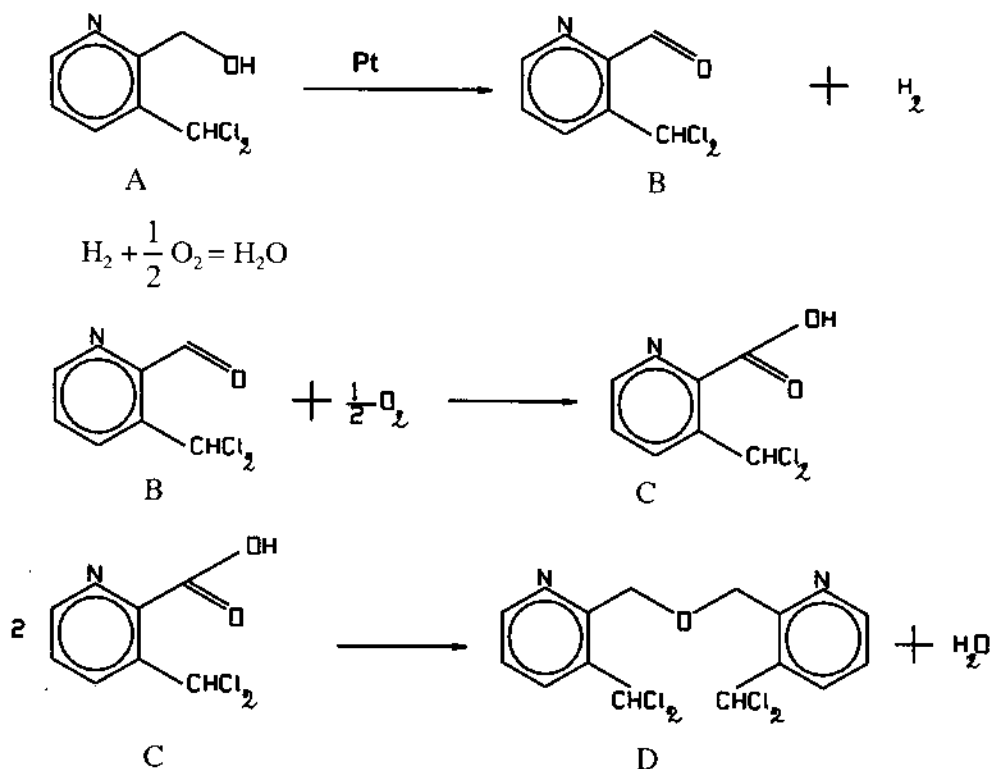
Chúng ta sẽ quay lại cụ thể phép tính này trong ví dụ ở phần sau.

Vấn đề còn lại là, với số cấu tử chìa khoá $R = N - R_\beta$ đã tính được, ta phải chọn cụ thể những cấu tử nào? Vì rõ ràng với một hệ bất định, sẽ tồn tại rất nhiều phương án "bộ cấu tử chìa khoá".

Người ta thường chọn những cấu tử có thay đổi số mol đủ lớn và có khả năng xác định các thay đổi số mol đó một cách dễ dàng nhất, chính xác nhất bằng thực nghiệm. Mặt khác phải chú ý rằng, sau khi chọn R cấu tử chìa khoá, R_β cấu tử còn lại phải chứa ít nhất $R_\beta = L$ nguyên tố. Nếu không, hạng của ma trận (B) mặc nhiên xem như bị giảm và để xác định các ẩn số kết hợp sẽ thiếu đi ít nhất 1 phương trình.

Ta xét 1 ví dụ.

Ví dụ 2.3: Để tổng hợp aldehyd B người ta khử hydro của một rượu A trên xúc tác Pt. Hydro tạo thành được chuyển hoá thành nước nhờ phản ứng với oxy. Oxy hoá sâu aldehyd B thành axit carboxylic, xem như là phản ứng nối tiếp không mong muốn. Ngoài ra, cũng có thể xảy ra phản ứng dimer hoá rượu A để thành ether D. Quá trình phản ứng có thể mô tả bằng sơ đồ sau đây:



Như vậy trong hệ có 7 cấu tử: A, B, C, D, H_2O , H_2 và O_2 . Trong các cấu tử đó chứa $L = 5$ nguyên tố hoá học: $h = \text{C}, \text{H}, \text{O}, \text{N}$ và Cl . Ma trận nguyên tố- cấu tử tương ứng với hệ phản ứng trên là:

i	A	B	C	D	H_2O	H_2	O_2
h	1	2	3	4	5	6	7
C	7	7	7	14	0	0	0
H	7	5	5	12	2	2	0
O	1	1	2	1	1	0	2
N	1	1	1	2	0	0	0
l	2	2	2	4	0	0	0

Có thể thấy ngay rằng hạng của ma trận là $R_\beta = 3$ vì rõ ràng 2 dòng cuối cùng là phụ thuộc tuyến tính với dòng thứ nhất.

Số các cấu tử $N = 7$, do đó số cấu tử chìa khoá sẽ là:

$$R = N - R_\beta = 7 - 3 = 4$$

Nếu như ta chọn các cấu tử chìa khoá là A, B, C, D thì rõ ràng số nguyên tố còn lại trong các cấu tử không chìa khoá (H_2O , H_2 , O_2) là 2, nghĩa là nhỏ hơn hạng của ma trận. Đó gọi là hiện tượng giảm hạng của ma trận và sẽ thiếu đi một phương trình để tính toán thay đổi số mol của các cấu tử H_2O , H_2 , O_2 . Hệ phương trình thiết lập được cho thấy rõ ràng khả năng tính toán đó:

$$7\Delta n_A + 7\Delta n_B + 7\Delta n_C + 14\Delta n_D = 0$$

$$7\Delta n_A + 5\Delta n_B + 5\Delta n_C + 12\Delta n_D + 24n_{H_2O} + 2n_{H_2} = 0$$

$$1\Delta n_A + 1\Delta n_B + 2\Delta n_C + 1\Delta n_D + 14n_{H_2O} + 2\Delta n_{O_2} = 0$$

Ví dụ 2. 4: Trong thiết bị sản xuất khí tổng hợp ($CO + H_2$) bằng chuyển hoá metan bởi hơi nước ở $T^\circ = 600^\circ C$; $P = 10^5$ Pa thấy có các cấu tử: CH_4 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , C và C_2H_6 nghĩa là 7 cấu tử. Ta lập ma trận B (ma trận nguyên tố - cấu tử) tương ứng với hệ:

Nguyên tố h \ Cấu tử i	N						
	1	2	3	4	5	6	7
	CH_4	H_2O	H_2	CO	CO_2	C	C_2H_6
1 C	1	0	0	1	1	1	2
2 H	4	2	2	0	0	0	6
3 O	0	1	0	1	2	0	0

Bằng cách chuyển cột 6 lên trước ta thấy ngay hạng của ma trận này $R_\beta = 3$ và số cấu tử chìa khoá:

$$R = N - R_\beta = 7 - 3 = 4$$

Ta chọn các cấu tử chìa khoá là : H_2 , CO , CO_2 , C_2H_6 .

Từ phương trình (2.24) sau khi phân các ẩn số tự do (các cấu tử chìa khoá) về một phía, ta có các cân bằng nguyên tố như sau :

Cân bằng cacbon:

$$\Delta n_C + \Delta CH_4 + 0 = -(0 + 4n_{CO} + \Delta n_{CO_2} + 2\Delta n_{C_2H_6})$$

Cân bằng hydro:

$$0 + 4\Delta n_{CH_4} + 2\Delta n_{H_2O} = -(2\Delta n_{H_2} + 0 + 0 + 6\Delta n_{C_2H_6})$$

Cân bằng oxy:

$$0 + 0 + 4n_{H_2O} = -(0 + \Delta n_{CO} + 2\Delta n_{CO_2} + 0)$$

Giải hệ trên theo các ẩn số kết hợp ta được:

$$\Delta n_C = \frac{1}{2} \Delta n_{H_2} - \frac{3}{2} \Delta n_{CO} - 2\Delta n_{CO_2} - \frac{1}{2} \Delta n_{C_2H_6}$$

$$\Delta n_{CH_4} = -\frac{1}{2} \Delta n_{H_2} + \frac{1}{2} \Delta n_{CO} + \Delta n_{CO_2} - \frac{3}{2} \Delta n_{C_2H_6}$$

$$\Delta n_{H_2O} = -\Delta n_{CO} - 2\Delta n_{CO_2}$$

Nếu như bằng các phép đo hay phân tích đã có được:

$$\Delta n_{H_2} = 3,3 \text{ kmol}, \Delta n_{CO_2} = 0,2 \text{ kmol}$$

$$\Delta n_{CO} = 0,8 \text{ kmol}, \Delta n_{C_2H_6} = 10^{-7} \text{ kmol}$$

ta tính được: $\Delta n_C = 0,05 \text{ kmol}$

$$\Delta n_{CH_4} = -1,05 \text{ kmol}$$

$$\Delta n_{H_2O} = -1,2 \text{ kmol}$$

Chẳng hạn lại chọn các cấu tử chìa khoá là: H_2O, H_2, CO, CO_2, C thì ta có hệ phương trình cân bằng (hệ 1.24) như sau:

Cân bằng cacbon:

$$\Delta n_{CH_4} + 2\Delta n_{C_2H_6} = -(\Delta n_{CO} - \Delta n_{CO_2} + \Delta n_C)$$

Cân bằng hydro:

$$4\Delta n_{CH_4} + 2\Delta n_{C_2H_6} - 2\Delta n_{H_2} = -(2\Delta n_{H_2O})$$

Cân bằng oxy:

$$0 = -(\Delta n_{H_2O} + \Delta n_{CO} + 2\Delta n_{CO_2})$$

Và rõ ràng hệ phương trình này không đủ để giải ra thay đổi số mol của các cấu tử không chìa khoá, nghĩa là các ẩn số kết hợp (CH_4, H_2 và C_2H_6).

Thông qua ví dụ trên, thấy rằng hạng của ma trận nguyên tố cấu tử luôn là $R_\beta = L$. Vì vậy, cũng có thể kết luận rằng số cấu tử chìa khoá trong hệ là:

$$R = N - R_\beta = N - L$$

và công thức này cũng được gọi là quy tắc FAUST.

1.4. Xác định các phản ứng chìa khoá

1.4.1 Xác định các phản ứng chìa khoá từ một hệ phương trình phản ứng đã cho

Trước khi bắt đầu mọi nghiên cứu, tính toán cụ thể cho một hệ phản ứng hoá học, buộc phải có một sơ đồ phản ứng, nghĩa là một hệ thống phương trình hoá học, mô tả các biến đổi hoá học trong hệ. Điều đó cũng có thể đạt được trên cơ sở các kiến thức cơ bản về hoá học, trên cơ sở của sự tương quan giữa tính chất của các cấu tử và từ các nguồn tài liệu tham khảo khác nhau hoặc từ những thí nghiệm tiên nghiệm về động học. Nguyên tắc của phương pháp này là thiết lập đủ các phản ứng hoá học độc lập, phụ thuộc tuyến tính trong hệ, để từ đó có thể xác định được một số các phản ứng độc lập-các phản ứng chìa khoá-đủ để mô tả hệ.

Chẳng hạn trong hệ xảy ra M phản ứng hoá học:

Bằng phương pháp Gauss có thể tìm được hạng của ma trận hệ số tỷ lượng (v_{ij}) tương ứng với hệ phản ứng hóa học. Số phản ứng chìa khoá chính bằng hạng tìm được của ma trận. Điều này đã được công nhận như một định lý.

Vấn đề quan trọng của phương pháp đơn giản này là khi đưa ra sơ đồ (2.27) liệu có thể bỏ sót một phản ứng nào hay không? Đặc biệt với những hệ chứa nhiều cấu tử.

1.4.2. Xác định các phản ứng chìa khoá trên cơ sở ma trận “nguyên tố - cấu tử” B

Như đã đề cập ở trên, hệ bao gồm N cấu tử, xét một phản ứng hoá học giữa các cấu tử đó ta có:

$$\sum_{i=1}^N v_i \cdot A_i = 0 \quad \sum_{i=1}^N v_i A_i \quad (2.28)$$

Và chắc chắn trong hệ sẽ có nhiều phản ứng như vậy, nhưng với mỗi phản ứng bao giờ ta cũng có cân bằng (2.25) nghĩa là có:

$$(B) (\Delta n) = 0 \quad (2.25)$$

Xét : $\Delta n_i = v_i$ thì rõ ràng phải có:

$$\sum_{i=1}^N \beta_{hi} \cdot v_i = 0, \quad h = 1, 2, \dots, L \quad (2.29)$$

Hoàn toàn tương tự như ở mục I, II về xác định số cấu tử chìa khoá, hệ (2.29) là một hệ phương trình tuyến tính thuần nhất bất định với các ẩn số chính là các hệ số tỷ lượng v_i . Vấn đề là, ngược lại với trường hợp xác định các cấu tử chìa khoá, ở đây các ẩn số tự do không hề được cho trước bằng số và không thể có một phép đo nào cho phép ta đo hệ số tỷ lượng cả. (Trong khi ở (2.25) có thể đo được một số giá trị Δn_i bằng phép phân tích như là kết quả tiên nghiệm – và xem đó là giá trị của các ẩn số tự do). Do đó ở trường hợp này, nếu như hạng của ma trận nguyên tố cấu tử (B) là R_β thì buộc phải tìm nghiệm tổng quát của hệ (2.29) bao gồm $R_v = N - R_\beta$ nghiệm riêng. Số lượng các phản ứng độc lập tuyến tính luôn bằng số các cấu tử chìa khoá cho nên ma trận được thiết lập từ R_v nghiệm riêng đó chính là ma trận hệ số tỷ lượng của các phản ứng chìa khoá với hạng là R_v :

$$\begin{pmatrix} v_{11} & \dots & v_{j1} & \dots & v_{1N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{j1} & \dots & v_{ji} & \dots & v_{jN} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{R_v,1} & \dots & v_{R_v,i} & \dots & v_{R_v,N} \end{pmatrix} = \{v_{ji}\} \quad (2.30)$$

Các nghiệm riêng, nghĩa là các hàng của ma trận (2.30) sẽ tìm được bằng cách thay vào R_v ẩn số tự do R_v tổ hợp số độc lập tuyến tính cho trước bất kì, sau đó giải để tìm các ẩn

số kết hợp và do đó thiết lập được phương trình phản ứng tương ứng. Như vậy sẽ tìm được hệ số tỷ lượng của R_v phương trình phản ứng độc lập tuyến tính đủ để tính chẳng hạn độ chuyển hoá của $R_v = N - R_p$ cấu tử chìa khoá và do đó của tất cả các cấu tử trong hệ. Nghiệm tổng quát trong hệ (2.29) cho ta hệ thống các phản ứng chìa khoá mà đặc trưng cơ bản của chúng là tính *độc lập tuyến tính*.

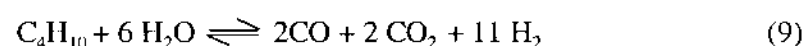
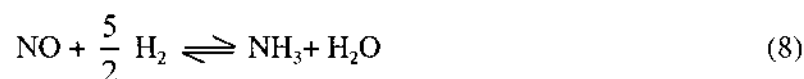
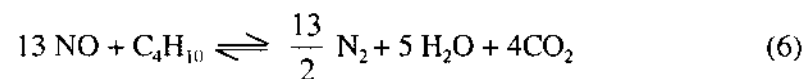
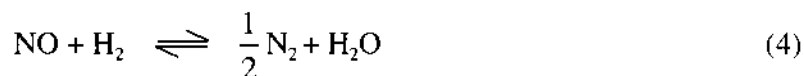
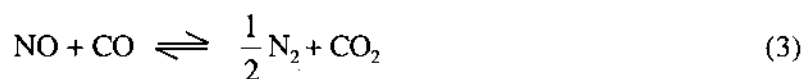
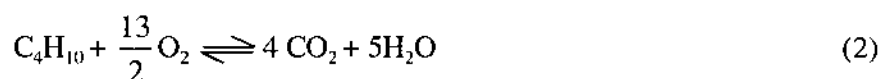
Để xác định các trị số bằng số của các ẩn số tự do, người ta lần lượt cho chỉ một ẩn số tự do thứ nhất, thứ 2,... giá trị là 1, còn các ẩn tự do còn lại giá trị là 0, cũng có nghĩa là thay đổi phương trình phản ứng chỉ có 1 cấu tử duy nhất ứng với các ẩn số tự do như là cấu tử được hình thành trong phản ứng. Trên cơ sở đó người ta tính được giá trị của các ẩn số kết hợp.

Cũng phải nhấn mạnh rằng các phương trình phản ứng độc lập tuyến tính ở đây (theo phương pháp này) chỉ đủ để tính toán các bài toán cân bằng để tính toán thiết bị phản ứng còn không hề đáp ứng hay mô tả một cách đúng đắn cho các nghiên cứu về động học.

Để minh hoạ cho việc giải hệ phương trình (2.29) như đã trình bày ở trên, ta xét một ví dụ tổng hợp (ví dụ giải thích phương pháp xác định các phản ứng độc lập tuyến tính).

Ví dụ 2.5:

Để làm sạch khí thải trong quá trình đốt cháy nhiên liệu lỏng, người ta tiến hành phản ứng xúc tác oxy hoá các hydrocacbon dư, cacbonmonoxit và khử oxyd nitơ. Quá trình có thể mô tả bằng hệ thống phản ứng sau đây:



Ma trận nguyên tố (h)- cấu tử (i) tương ứng với hệ phản ứng trên được thiết lập như sau: (hệ có 9 cấu tử và trong chúng chứa 4 nguyên tố):

$\begin{matrix} & i \\ h \end{matrix}$	N ₂	H ₂	O ₂	CO	CO ₂	C ₄ H ₁₀	H ₂ O	NO	NH ₃
N	2	0	0	0	0	0	0	1	1
H	0	2	0	0	0	10	2	0	3
O	0	0	2	1	2	0	1	1	0
C	0	0	0	1	1	4	0	0	0

Từ số cấu tử $N = 9$ và số nguyên tố ta thấy rằng hạng của ma trận là $R_\beta = 4$ và số cấu tử chìa khoá là: $R = N - R_\beta = 9 - 4 = 5$.

Nhớ rằng khi chọn các cấu tử chìa khoá phải sao cho các cấu tử không chìa khoá còn lại (4) phải chứa đủ nguyên tố R_β (4) để các vectơ cột tương ứng với các cấu tử không chìa khoá trong ma trận nguyên tố -cấu tử độc lập tuyến tính. Chẳng hạn chọn các cấu tử chìa khoá là O₂, N₂, H₂O, NO và H₂ thì các cấu tử không chìa khoá còn lại CO, CO₂, C₄H₁₀, và NH₃ rõ ràng còn chứa cả 4 cấu tử C, O, H và N.

Để xác định các phản ứng chìa khoá như đã trình bày ở trên có 2 phương pháp và số phản ứng chìa khoá trong mọi trường hợp đã được số các cấu tử chìa khoá ấn định là $R = N - R_\beta = 5$.

a. Xác định các phản ứng chìa khoá nhờ sơ đồ phản ứng đã cho

Ma trận hệ số tỷ lượng: (v_{ij})

$\begin{matrix} & i \\ j \end{matrix}$	O ₂	N ₂	H ₂ O	NO	H ₂	CO	CO ₂	NH ₃	C ₄ H ₁₀
1	-1	0	0	0	0	-2	2	0	0
2	-13	0	10	0	0	0	8	0	-2
3	0	1	0	-2	0	-2	2	0	0
4	0	1	2	-2	-2	0	0	0	0
5	0	0	-1	0	1	-1	1	0	0
6	0	13	10	-26	0	0	8	0	-2
7	-1	0	2	0	-2	0	0	0	0
8	0	0	2	-2	-5	0	0	2	0
9	0	0	-6	0	11	2	2	0	-1

Ta có :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 2 & 0 & 0 \\ -13 & 0 & 10 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & 0 & -2 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & -2 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 13 & 10 & -26 & 0 & 0 & 8 & 0 & -2 \\ -1 & 0 & 2 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & -2 & -5 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -6 & 0 & 11 & 2 & 2 & 0 & -1 \end{pmatrix} = 0$$

Sau khi biến đổi theo phương pháp Gauss ta có:

j \ i	O ₂	N ₂	H ₂ O	NO	H ₂	CO	CO ₂	NH ₃	C ₄ H ₁₀
1	-1	0	0	0	0	-2	2	0	0
2	0	-1	0	2	0	2	-2	0	0
3	0	0	-1	0	1	-1	1	0	0
4	0	0	0	+2	3	0	-2	-2	0
5	0	0	0	0	5	-1	0	0	-1
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	2	0	0

Như đã dự tính, hạng của ma trận này là 5 tương ứng với số phản ứng chìa khoá (các phản ứng độc lập tuyến tính). Ta có các phản ứng chìa khoá đó như sau:

1. $\text{O}_2 + 2\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$
2. $\text{N}_2 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + 2\text{CO}$
3. $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$
4. $2\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + 2\text{CO} + 2\text{NO}$
5. $4\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons 8\text{CO} + 5\text{H}_2$

b. Xác định các phản ứng chìa khoá bằng ma trận nguyên tố- cấu tử

Bằng phương pháp sử dụng ma trận chuyển đổi cấu tử, phải tìm $R_v = N - R_\beta$ nghiệm riêng của hệ phương trình (1.29) và sau đó lập cân bằng cho từng nguyên tố trong mỗi

thực nghiệm riêng. Như đã nói ở trên, hệ có 5 cấu tử chìa khoá tương ứng với 5 phản ứng chìa khoá, khi đó ma trận hệ số tỷ lệ của các phản ứng chìa khoá có xây dựng theo qui tắc như đã nêu ở phần II: lần lượt cho các ẩn số tự do (tương ứng là hệ số tỷ lệ của các cấu tử chìa khoá) thứ nhất, thứ 2... là 1....

Ta có:

$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	CO	CO ₂	NH ₃	C ₄ H ₁₀	O ₂	N ₂	H ₂ O	NO	H ₂
1	v_{11}	v_{12}	v_{13}	v_{14}	1	0	0	0	0
2	v_{21}	v_{22}	v_{23}	v_{24}	0	1	0	0	0
3	v_{31}	v_{32}	v_{33}	v_{34}	0	0	1	0	0
4	v_{41}	v_{42}	v_{43}	v_{44}	0	0	0	1	0
5	v_{51}	v_{52}	v_{53}	v_{54}	0	0	0	0	1
	các cấu tử không chìa khoá				các cấu tử chìa khoá				

$$\sum_{i=1}^N \beta_{li} v_i = 0$$

Ta bắt đầu từ thực nghiệm riêng thứ nhất:

- cân bằng nitơ: $h = N$

$$1. v_{13} = 0 \quad (I)$$

- cân bằng hydro: $h = H$

$$3v_{13} + 10v_{14} = 0 \Leftrightarrow v_{14} = 0 \quad (II)$$

- cân bằng oxy:

$$1v_{11} + 2v_{12} + 2 = 0 \quad (III)$$

- cân bằng cacbon:

$$v_{11} + v_{12} + 4v_{14} = 0 \quad (IV)$$

$$(III-IV) \rightarrow v_{11} + 2v_{12} + 2v_{11} - v_{12} - 4v_{14} = 0$$

$$\rightarrow v_{12} = -2$$

$$(III) \rightarrow v_{11} = -v_{12} = 2$$

Như vậy các hệ số của các cấu tử trong nghiệm riêng thứ nhất là: $v_{11} = 2$; $v_{12} = -2$; $v_{13} = 0$; $v_{14} = 0$ khi cho $v_{15} = v_{12} = 1$. Rõ ràng phản ứng chìa khoá thứ nhất tương ứng là:



Cũng làm tương tự như vậy với các nghiệm riêng còn lại ta có hệ thống 5 phản ứng chìa khoá đủ để mô tả và tính toán hệ như sau:

1. $2\text{CO} + 2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{CO}$ phản ứng chìa khoá thứ 1
2. $24\text{CO} + 10\text{NH}_3 \rightleftharpoons 12\text{CO}_2 + 3\text{C}_4\text{H}_{10} + 5\text{N}_2$ phản ứng chìa khoá thứ 2
3. $9\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons 13\text{CO} + 5\text{H}_2\text{O}$ phản ứng chìa khoá thứ 3
4. $14\text{CO} + 10\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{C}_4\text{H}_{10} + 2\text{CO}_2 + 10\text{NO}$ phản ứng chìa khoá thứ 4
5. $4\text{CO}_2 + 4\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons 8\text{CO} + 5\text{H}_2$ phản ứng chìa khoá thứ 5

Bằng 2 phương pháp khác nhau ta tìm được hai bộ phản ứng chìa khoá khác nhau, và ngay trên cơ sở ma trận nguyên tố-cấu tử cũng có thể tìm được nhiều bộ phản ứng chìa khoá khác nhau, vì hệ phương trình không duy nhất nghiệm. Nhưng với bất kì bộ phản ứng chìa khoá nào tìm được (bằng số các cấu tử chìa khoá) đều đủ để tính toán chính xác hệ với mọi bài toán cân bằng nhưng các bộ phản ứng đó không dùng được để mô tả động học của hệ.

1.5. Độ tiến triển của phản ứng hoá học

Nếu như trong một hệ có số phản ứng chìa khoá là $R_v > 1$, thay đổi số mol của cấu tử thứ i Δn_i , chẳng những do R_v phản ứng chìa khoá mà là kết quả tiến hành của cả $M \geq R_v$ phản ứng hoá học trong hệ.

Gọi thay đổi số mol của cấu tử thứ i do phản ứng thứ j là δn_{ij} , ta có:

$$\begin{aligned} \delta n_{ij} / v_{ij} &= X_j (\text{kmol}) \\ &= (n_{ij}^o - n_{ij}) / v_{ij} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N) \end{aligned} \quad (2.31)$$

và rõ ràng thay đổi số mol Δn_i của cấu tử do tất cả các phản ứng trong hệ sẽ là :

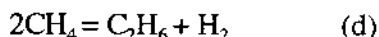
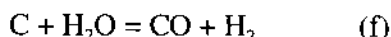
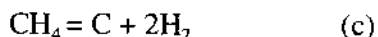
$$\Delta n_i = \sum_{j=1}^M \delta n_{ij} = \sum_{j=1}^M v_{ij} X_j \quad (2.32)$$

Biểu thức (2.32) cho thấy rằng khi đo được thay đổi số mol Δn_i của các cấu tử, có thể tính được độ tiến triển của mọi phản ứng trong hệ. Hệ phương trình (2.32) là một hệ phương trình tuyến tính không thuần nhất với N phương trình cân bằng (tương ứng với N cấu tử) và M ẩn số. Ma trận hệ số của hệ chính là ma trận hệ số tỷ lượng (v_{ij}) kích thước $N \times M$ có hạng là $R_v = N - R_\beta$.

Để tính được M giá trị X_j - độ tiến triển của M phản ứng trong hệ - như đã trình bày ở phần trên, chỉ cần R_v phương trình độc lập tuyến tính (tương ứng với R_v của cấu tử chìa khoá và R_v phản ứng chìa khoá) trong số N phương trình cân bằng đã thiết lập được. Khi chỉ có

R_v thay đổi số mol cho trước và chỉ chú ý đến R_v phản ứng chìa khoá hệ có nghiệm duy nhất. Trường hợp phải chú ý đến $M > R_v$ phản ứng phải chọn các ẩn số kết hợp sao cho các vectơ cột tương ứng của ma trận hệ số tỷ lệ là độc lập tuyến tính, tương hợp với bộ các phản ứng chìa khoá. Ta xét một ví dụ:

Ví dụ 2.6: Các phản ứng hoá học xảy ra trong quá trình sản xuất khí tổng hợp từ metan có thể mô tả bằng sơ đồ:



Thay đổi số mol của một số cấu tử đo được như sau:

$$\Delta n\text{H}_2 = 3,3 \text{ kmol} \quad \Delta n\text{CO}_2 = 0,2 \text{ kmol}$$

$$\Delta n\text{CO} = 0,8 \text{ kmol} \quad \Delta n\text{C}_2\text{H}_6 = 10^{-7} \text{ kmol}$$

Hãy tính thay đổi số mol của các cấu tử còn lại.

GIẢI

Bài toán này ta đã giải quyết trong ví dụ 4 phần 1.3. Trên cơ sở lập ma trận nguyên tố -cấu tử và giải các phương trình cân bằng nguyên tố. Bây giờ ta giải bài toán theo quan điểm xét các phản ứng chìa khoá bằng cách tính độ tiến triển của các phản ứng đó trong hệ.

Theo sơ đồ phản ứng ta xây dựng ma trận hệ số tỷ lệ lượng (v_{ij}) sau đó giải hệ:

$$(v)(X) = (\Delta n) \quad (\text{hệ 2.32})$$

ma trận hệ số và vế phải như sau:

i \ j		1	2	3	4	5	6	vế phải
		(a)	(e)	(f)	(d)	(c)	(g)	$\Delta n_i (\text{kmol})$
1	H ₂	3	1	1	1	2	0	3,3
2	CO	1	-1	1	0	0	-2	0,8
3	CO ₂	0	1	0	0	0	1	0,2
4	C ₂ H ₆	0	0	0	1	0	0	10 ⁻⁷
5	CH ₄	-1	0	0	-2	-1	0	$\Delta n\text{CH}_4$
6	H ₂ O	-1	-1	-1	0	0	0	$\Delta n\text{H}_2\text{O}$
7	C	0	0	-1	0	1	1	$\Delta n\text{C}$

Ở đây ta đã xếp các cấu tử được chọn làm cấu tử chìa khoá lên các hàng trên và cũng cố nghĩa là 3 phương trình cuối cùng là không cần phải chú ý đến. Bốn cột đầu tiên tương ứng với R_v phản ứng độc lập tuyến tính. Bằng phép biến đổi tuyến tính nhân hàng thứ 2 và hàng thứ 3 với 3 và 4 trừ đi hàng thứ nhất và hàng thứ 2 ta có ma trận ứng với các cấu tử chìa khoá các phản ứng chìa khoá như sau:

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & -4 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Do đó hệ phương trình (1.32) có thể viết:

$$\begin{vmatrix} 3 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & -4 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 3,3 \\ -0,9 \\ -0,1 \\ 10^{-7} \end{vmatrix}$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 3,3$$

$$-4x_2 + 2x_3 = -0,1$$

$$x_4 = 10^{-7}$$

Giải ra ta có:

$$x_1 = 1,05 \quad (a);$$

$$x_2 = 0,2 \quad (e);$$

$$x_3 = -0,05 \quad (f);$$

$$x_4 = 10^{-7} \quad (d).$$

Thay đổi số mol của các cấu tử không chìa khoá trong hệ tính được theo phương trình:

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 & -2 \\ -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{vmatrix} * \begin{vmatrix} 1,05 \\ 0,2 \\ -0,05 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Delta n \text{CH}_4 \\ \Delta n \text{H}_2\text{O} \\ \Delta n \text{C} \end{vmatrix}$$

Ta thu được:

$$\Delta n \text{CH}_4 = -1,05 + 0 + 0 - 2 \cdot 10^{-7} = -1,05 \text{ kmol}$$

$$\Delta n \text{H}_2\text{O} = -1,05 - 0,2 + 0,05 + 0 = -1,20 \text{ kmol}$$

$$\Delta n \text{C} = 0 + 0 + 0,05 + 0 = 0,05 \text{ kmol}$$

Rõ ràng trong hệ, metan và nước bị tiêu hao còn cacbon được sinh ra do quá trình phản ứng.

Mặt khác cũng thấy, độ tiến triển của phản ứng (f) $x_3 = -0,05$, có giá trị âm, nghĩa là trên thực tế phản ứng này tiến hành theo chiều ngược lại với phương trình hóa học đã giả thiết (f).

1.6. Tỷ lượng hoá học và động hoá học

Như đã biết, động hoá học nhằm mô tả vận tốc của phản ứng hoá học, hay nói cách khác là, trên cơ sở thay đổi lượng các chất phản ứng theo thời gian, động học phản ứng mô tả hệ về phương diện hoá học, vật lý học và chừng mực nào đó cả cơ chế phản ứng nữa. Ngược lại, tỷ lượng hoá học cho chúng ta những phương trình tính toán định lượng sự biến đổi đó trên cơ sở thiết lập các phương trình cân bằng, hoàn toàn không mang một ý nghĩa nào về vận tốc quá trình cả.

Tuy vậy, mối liên hệ hữu cơ giữa động hoá học và tỷ lượng hoá học là liên quan giữa vận tốc các phản ứng hoá học riêng biệt trong hệ và vận tốc biến đổi chất của mọi cấu tử tham gia vào các phản ứng đó, được định nghĩa:

Sự thay đổi số mol một cấu tử nào đó thông qua tất cả các biến đổi hoá học xảy ra trong hệ được gọi là vận tốc biến đổi chất của cấu tử.

Ta đã có phương trình (2.32):

$$\Delta n_i = \sum_{j=1}^M \delta_{ij} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \cdot X_j \quad (2.32)$$

Nếu như thể tích của hệ không thay đổi ta chia phương trình trên cho thể tích V rồi vi phân theo thời gian, ta thu được sự phụ thuộc giữa vận tốc biến đổi chất của các cấu tử và vận tốc của các phản ứng thành phần trong hệ.

$$R_i = \frac{dn_i}{Vdt} = \frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \cdot r_j \quad \forall i = 1, 2, \dots, N \quad (2.33)$$

trong đó vận tốc của mỗi phản ứng thành phần r_j có thể mô tả thông qua độ tiến triển của các phản ứng tương ứng:

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dX_j}{dt} = \frac{d\xi_j}{dt} \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (2.34)$$

Phương trình (2.33) và (2.34) cho thấy: nếu như đo được sự thay đổi khối lượng của các cấu tử thứ i hay vận tốc biến đổi chất của chúng (dn_i/dt hay dC_i/dt) thì dù trong hệ xảy ra đồng thời bao nhiêu phản ứng hoá học đi nữa, ta cũng tính được vận tốc các phản ứng thành phần r_j . Hoặc khi mô tả được vận tốc các phản ứng thành phần r_j theo một qui luật nào đó, chẳng hạn theo định luật tác dụng khối lượng ta luôn tính được vận tốc biến đổi chất của

từng cấu tử trong hệ. Đây là một biện pháp rất hiệu quả cho phép người kỹ sư kiểm tra chế độ làm việc của mọi thiết bị phản ứng hoá học trong công nghiệp.

Nhưng để tính toán được vận tốc các phản ứng thành phần trong hệ như ở phần trên đã đề cập, ít nhất, bằng cách nào đó ta cũng phải đo được R_v (số cấu tử hay số phản ứng chìa khoá) thay đổi số mol của các cấu tử chìa khoá.

Chẳng hạn khi sơ đồ phản ứng đã có $\sum_{i=1}^M \nu_{ij} A_i = 0$ như trên, thì ta lập được ma trận hệ số tỷ lượng (ν_{ij}) có hạng của nó là $R_v = k$ ta chọn k cấu tử chìa khoá và k phản ứng độc lập tuyến tính tương ứng.

Từ các giá trị thực nghiệm về thay đổi số mol của k cấu tử chìa khoá ta có :

$$[R_k] = [r_k] * [\nu_{kk}] \quad (2.35)$$

$[R_k] = [R_1, R_2, \dots, R_k]$ vận tốc biến đổi chất của các cấu tử chìa khoá.

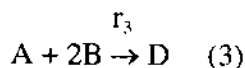
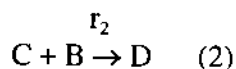
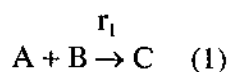
$[r_k] = [r_1, r_2, \dots, r_k]$ vận tốc các phản ứng độc lập

$$\nu_{kk} = \begin{bmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \dots & \nu_{1k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \nu_{k1} & \nu_{k2} & \dots & \nu_{kk} \end{bmatrix}$$

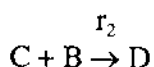
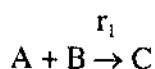
Ma trận con tương ứng với k cấu tử chìa khoá và k phản ứng độc lập có hạng là $R_v = k$; nhân phải (2.35) với $(\nu_{kk})^{-1}$ ta có:

$$(R_k) * (\nu_{kk})^{-1} = (r_k) \quad (2.36)$$

Ví dụ 2.7:



Rõ ràng phản ứng (3) là tổ hợp tuyến tính của (1) và (2) và phải có các phản ứng độc lập là



và

$$(v_{kk})^{-1} = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$R_A = -r_1$$

$$R_c = r_1 - r_2 \rightarrow \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix} = (R_A \ R_c) \cdot \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\rightarrow r_1 = -R_A$$

$$r_2 = -R_A - R_c$$

Đây cũng là nội dung của phương pháp thực nghiệm để xác định vận tốc các phản ứng thành phần, trong đó phân tích để xác định thay đổi số mol (vận tốc biến đổi chất) của các cấu tử chìa khoá.

Trong tính toán tỷ lượng hoá học có thể số phản ứng chìa khoá đã tìm được trên cơ sở ma trận hệ số tỷ lượng hay ma trận nguyên tố-cấu tử, ít hơn hay nhiều hơn số phản ứng thực sự xảy ra trong một hệ phức tạp. Chẳng hạn khi có nhiều đồng phân của cùng một chất cùng tham gia phản ứng mà không thể mô tả được về phương diện động học các phản ứng đồng phân hóa giữa chúng, khi đó nếu như tồn tại k đồng phân thì chỉ có: $R_v = N - R_\beta - k + 1$ phản ứng chìa khoá mà thôi.

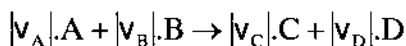
Rõ ràng tỷ lượng hoá học một mặt cho phép mô tả một cách hình thức về phương diện hoá học quá trình tiến hành phản ứng của một hệ phức tạp, nghĩa là cho phép chọn những phản ứng chìa khoá, mặt khác tỷ lượng hoá học cũng chỉ cho ta một cách chắc chắn nhất về số lượng phép đo động học cần thiết trong khi nghiên cứu một hệ phức tạp.

II. NHIỆT ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Để tăng cường cho bạn đọc một phần kiến thức thiết yếu về nhiệt động học, xin trình bày về một số hàm nhiệt động có ý nghĩa với việc tính toán các quá trình và thiết bị phản ứng hoá học. Trước hết là enthalpie của phản ứng - đại lượng cơ sở để tính toán cân bằng nhiệt cho mọi thiết bị phản ứng hoá học: Sau đó phải kể đến enthalpie tự do và sự phụ thuộc vào nhiệt độ của nó trong tính toán hằng số cân bằng hoá học. Ở các phản ứng thuận nghịch, việc tính toán cân bằng là việc làm cần thiết đầu tiên khi triển khai một công nghệ sản xuất hoá học, bởi vì nó cho ta biết độ chuyển hoá tối đa của chất phản ứng và hiệu suất có thể đạt được của quá trình ở những điều kiện phản ứng tương ứng.

2.1. Enthalpie của phản ứng hoá học (nhiệt phản ứng)

Các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng đều có nhiệt sinh khác nhau, cho nên tất cả các phản ứng hoá học đều liên quan đến việc thu nhiệt hay toả nhiệt. Người ta gọi đó là nhiệt phản ứng hoặc hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học. Có phản ứng:



xảy ra đẳng tích, đẳng nhiệt và hoàn toàn, thì sẽ có hiệu ứng nhiệt là w_p . Người ta phân biệt hiệu ứng nhiệt w_p này với hiệu ứng nhiệt đẳng áp w_p . Nếu như hai quá trình thực hiện ở cùng một nhiệt độ, thì ở trường hợp sau còn thực hiện một công thể tích $p.\Delta V$.

Hiệu ứng nhiệt sẽ là âm khi phản ứng thu nhiệt và dương khi phản ứng toả nhiệt.

Trong thực tế người ta quan tâm đến hiệu ứng nhiệt đẳng áp. Giá trị âm của nó gọi là ENTHALPIE của phản ứng và ký hiệu là $\Delta_R H$.

Như đã mô tả, phản ứng là thu nhiệt khi $\Delta_R H > 0$, toả nhiệt khi $\Delta_R H < 0$, khi phản ứng thực hiện trong điều kiện đẳng áp và sản phẩm của phản ứng cũng ở cùng nhiệt độ với nhiệt độ của các chất phản ứng khi bắt đầu tiến hành phản ứng.

Enthalpie của phản ứng chẳng những phụ thuộc vào bản chất hoá học của các chất phản ứng mà còn phụ thuộc vào trạng thái vật lý của chúng. Ở đây, khái niệm Trạng thái tiêu chuẩn đóng một vai trò rất quan trọng. Có vô số các trạng thái tiêu chuẩn: đối với các chất ngưng tụ phần lớn lấy trạng thái của vật liệu tinh khiết (sạch) ở áp suất và nhiệt độ của hệ, đối với các khí, thường là trạng thái khí lý tưởng ở $P = 1,01325 \text{ bar}$ (1at) và nhiệt độ của hệ. Trạng thái tiêu chuẩn thường ký hiệu bằng chỉ số "0". Trong giáo trình này và ở các tài liệu khác thường cho trạng thái tiêu chuẩn của các vật liệu ngưng tụ là trạng thái vật liệu sạch ở $P = 1,01325 \text{ bar}$ và $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ (298K), với các chất khí thường lấy trạng thái tiêu chuẩn, là trạng thái khí lý tưởng ở $P = 1,01325 \text{ bar}$ và $T = 25^\circ\text{C}$, trong những trường hợp cần thiết còn có trạng thái tiêu chuẩn khác. Enthalpie phản ứng tiêu chuẩn $\Delta_R H_{298}^\circ$ là thay đổi enthalpie khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, chất phản ứng và sản phẩm phản ứng (sau phản ứng) được đưa về nhiệt độ $T = 25^\circ\text{C}$ (298 K).

Trạng thái tổ hợp của các chất phản ứng thường được ghi trong phương trình hoá học bằng những chữ viết tắt g (chất khí); s (chất rắn) và l (chất lỏng); Trong một số tài liệu còn ghi thêm cả trạng thái thù hình của các chất rắn nữa; ví dụ C (graphit), C (diamant), S (rhombish), S (monoklin).

Cũng giống như các đại lượng trạng thái nhiệt động khác, enthalpie của phản ứng cũng chỉ phụ thuộc vào trạng thái ban đầu và trạng thái cuối, và không phụ thuộc vào dạng đường đi đến trạng thái đó. Vì vậy, tính toán enthalpie của phản ứng theo định luật Hess: Nếu như phương trình phản ứng hoá học là tuyến tính của 2 hay nhiều phản ứng khác thì enthalpie của phản ứng cũng chính là tổ hợp tuyến tính của enthalpie của tất cả các chất tham gia phản ứng.

2.1.1. Nhiệt sinh

Nhiệt phản ứng tạo thành 1 mol một hợp chất nào đó từ các nguyên tố gọi là NHIỆT SINH của hợp chất đó và thường ký hiệu là $\Delta \bar{H}_f$ (chỉ số f: formation). Như vậy, nhiệt sinh là

một trường hợp riêng của enthalpie phản ứng khi chất phản ứng là các NGUYÊN TỐ và hợp chất tạo thành là sản phẩm duy nhất của phản ứng.

Nhiệt sinh tiêu chuẩn $\Delta \bar{H}_{f,298}$ của một hợp chất là enthalpie của phản ứng tạo thành 1 mol hợp chất đó và phản ứng xảy ra ở 25°C, áp suất $P = 1,01325$ bar. Tất cả các chất phản ứng đều ở trạng thái bền – ổn định tại nhiệt độ và áp suất đó. Nhiệt sinh tiêu chuẩn của các hợp chất được cho trong các bảng ở các sổ tay hoá lý và sổ tay hoá học. Ở đây, bảng 2.1 cũng đưa ra nhiệt sinh tiêu chuẩn $\Delta \bar{H}_{f,298}$ của một số hợp chất thường gặp.

Bảng 2.1: Giá trị của một số hàm nhiệt động của một số nguyên tố và hợp chất ở 25°C (298,15 K) và $P = 1,01325$ bar; các chất khí ở trạng thái khí lý tưởng

T [K]	H ₂	O ₂	N ₂	C _{graph} (Graphit)	H ₂ O	NH ₃	CO	CO ₂
298	102,254	176,101	162,519	2,165	155,632	159,057	168,937	182,356
400	110,624	184,688	171,077	3,454	165,412	169,063	177,491	191,873
500	117,021	191,232	177,583	4,798	172,894	176,892	183,997	199,572
600	122,267	196,646	182,913	6,184	179,061	183,507	189,335	206,150
700	126,714	201,264	187,439	7,578	184,328	189,285	193,882	212,003
800	130,570	205,337	191,383	8,951	188,954	194,477	197,843	217,274
900	133,994	208,967	194,896	10,295	193,095	199,250	201,373	222,097
1000	137,067	212,258	198,061	11,602	196,855	203,604	204,567	226,544
1250	143,628	219,346	204,856	14,691	205,019	213,401	211,421	236,387
1500	149,008	225,283	210,529	17,505	211,944	222,026	217,144	244,848
1750	153,639	230,387	215,407	20,235	218,049	229,730	222,072	252,297
2000	157,713	234,892	219,715	22,927	223,491	236,805	226,414	258,954
2500	164,658	242,541	227,042	27,775	232,995	-	233,799	270,467
3000	170,482	248,981	233,150	32,008	241,118	-	239,962	280,976
3500	175,519	254,549	238,401	35,617	-	-	245,254	288,805
4000	179,982	259,406	243,014	38,782	-	-	249,902	-
4500	183,976	263,727	247,126	41,592	-	-	254,038	-
5000	187,606	267,733	250,831	44,154	-	-	257,765	-
$\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ$	0	0	0	0	-226,52	-38,73	-113,89	-393,43

T [K]	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₆ H ₆
298	152,65	167,39	162,52	189,54	221,61
400	162,70	177,73	171,08	201,97	237,35
500	170,61	186,35	177,58	212,56	252,21
600	177,48	193,89	182,91	222,24	266,70
700	183,63	200,67	187,44	231,28	280,77
800	189,29	206,83	191,38	239,86	294,50
900	194,56	212,48	194,90	248,03	307,73
1000	199,50	217,76	198,06	255,86	320,58
1250	210,93	229,48	204,86	274,53	351,02
1500	221,23	239,61	210,53	290,82	378,70
$\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ$	-66,93	227,43	60,80	69,15	100,48

Chất và trạng thái		$\Delta \bar{H}_{f,298}^{\circ}$	$\bar{S}_{298}^{\circ}$	$\bar{C}_p^{\circ}$	$\log K_{a,r}$	$\Delta \bar{G}_{f,298}^{\circ}$
		$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$		$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$
H ₂	g	0,00	130,67	28,85	0,000	0,00
H	g	218,09	114,68	20,81	-35,605	203,39
O ₂	g	0,00	205,15	29,39	0,000	0,00
O	g	247,69	161,07	21,94	-40,310	230,23
OH	g	42,12	183,76	29,89	-6,546	37,39
H ₂ O	g	-242,00	188,87	33,58	40,047	-228,77
H ₂ O	l	-286,04	70,00	75,36	41,553	-237,35
Cl ₂	g	0,00	223,11	33,95	0,000	0,00
Cl	g	121,46	165,21	21,86	-18,465	105,47
HCl	g	-92,36	186,82	29,14	16,690	-95,33
N ₂	g	0,00	191,63	29,14	0,000	0,00
NH ₃	g	-46,22	192,63	35,67	2,914	-16,66
N ₂ O	g	81,60	220,14	38,73	-18,149	103,67
NO	g	90,43	210,76	29,89	-15,187	86,75
NO ₂	g	33,87	240,62	37,93	-9,082	51,87
S	s (rhomb.)	0,00	31,90	22,61	0,000	0,00
H ₂ S	g	-20,18	205,78	34,00	5,785	-33,03
SO ₂	g	-297,10	248,70	39,82	52,621	-300,57
SO ₃	g	-395,44	256,40	50,66	64,884	-370,62
C	s (Graphit)	0,00	5,70	8,67	0,000	0,00
C	s (Diamant)	1,90	2,44	6,07	-0,502	2,87
CO	g	-110,62	198,04	29,14	24,048	-137,37
CO ₂	g	-393,77	213,78	37,14	69,091	-394,65
CH ₄	g	-74,90	186,31	35,76	8,898	-50,83
C ₂ H ₂	g	226,88	200,97	43,96	-36,649	209,34
C ₂ H ₄	g	52,34	219,60	43,58	-11,934	68,16
C ₂ H ₆	g	-84,74	229,65	52,67	5,761	-32,91
C ₃ H ₆	g	20,43	267,12	63,93	-10,987	62,76
C ₃ H ₈	g	-103,92	270,05	73,56	4,115	-23,49
n-1-C ₄ H ₈	g	-0,13	305,80	85,70	-12,527	71,55
n-C ₄ H ₁₀	g	-126,23	310,33	97,51	3,005	-17,17
i-C ₄ H ₁₀	g	-134,61	294,83	96,88	3,665	-20,93
n-1-C ₆ H ₁₂	g	-41,70	384,77	132,43	-15,350	87,67
n-C ₆ H ₁₄	g	-167,47	388,54	143,19	0,051	-0,29
C ₆ H ₆	g	82,98	269,21	81,73	-22,710	129,74
CH ₃ OH	g	-201,30	237,81	45,05	28,359	-161,99
HCHO	g	-115,97	218,80	35,38	19,280	-110,11
HCOOH	l	-409,47	129,04	99,10	60,620	-346,25
C ₂ H ₅ OH	g	-235,47	282,19	73,65	29,536	-168,73
CH ₃ CHO	g	-166,47	265,86	54,68	23,426	-133,81
CH ₃ COOH	l	-487,34	159,94	123,51	68,750	-392,72

2.1.2. Nhiệt cháy

Nhiệt cháy $\Delta \bar{H}_C$ (chỉ số C: combustion) của một chất là nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất đó (có thể là nguyên tố hay hợp chất) bằng oxy phân tử. Nhiệt cháy tiêu chuẩn $\Delta \bar{H}_{f,298}^{\circ}$ là nhiệt phản ứng đốt cháy ở 25°C (298,15 K), P = 1,01325 bar. Phản ứng bắt đầu và kết thúc tại 25°C (298,15°K), và sản phẩm cháy cũng phải ở điều kiện tiêu chuẩn: 25°C; 1,01325 bar.

Trong kỹ thuật, nhiệt cháy của một nhiên liệu nào đó được gọi là nhiệt trị của nhiên liệu.

2.1.3. Tính toán enthalpie phản ứng

Theo định luật Hess, phương trình tính toán enthalpie của phản ứng ở trạng thái tiêu chuẩn từ nhiệt sinh của các chất tham gia phản ứng như sau:

$$\Delta_R H_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^N \nu_i (\Delta \bar{H}_{f,298}^{\circ})_i \quad (2.37)$$

Trong đó $(\Delta \bar{H}_{f,298}^{\circ})_i$ là nhiệt sinh của chất phản ứng thứ i, ở trạng thái tiêu chuẩn.

Tương ứng, tính được enthalpie của phản ứng ở nhiệt độ T:

$$\Delta_R H_T^{\circ} = \sum_{i=1}^N \nu_i (\Delta \bar{H}_{f,T}^{\circ})_i \quad (2.38)$$

Tương tự người ta cũng tính enthalpie phản ứng thông qua nhiệt cháy $(\Delta \bar{H}_{c,298}^{\circ})_i$ của các chất tham gia phản ứng:

$$\Delta_R H_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^N \nu_i (\Delta \bar{H}_{c,298}^{\circ})_i$$

trong đó $(\Delta \bar{H}_{c,298}^{\circ})_i$ là nhiệt cháy của cấu tử thứ i ở trạng thái tiêu chuẩn.

Trong nhiều tài liệu, người ta cũng lập bảng để cho nhiệt sinh của các chất ở nhiều nhiệt độ khác nhau $\Delta \bar{H}_{f,T}^{\circ}$, và nhiệt sinh của các chất ở một nhiệt độ nào đó sẽ được nội suy từ nhiệt sinh của chúng ở hai nhiệt độ khác nhau. Ngược lại, nếu chỉ biết được nhiệt sinh ở nhiệt độ tiêu chuẩn T_0 , thì enthalpie phản ứng ở một nhiệt độ nào đó được tính theo công thức:

$$\Delta_R H_T^{\circ} = \Delta_R H_{T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_p^{\circ}(T) dT \quad (2.40)$$

$$\text{trong đó } \Delta C_p^{\circ}(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \bar{C}_{poi}^{\circ}(T) \quad (2.41)$$

(với $\bar{C}_{poi}^{\circ}$ là nhiệt dung riêng của cấu tử thứ i sạch, tại nhiệt độ T và P = 1,01325 bar)

Với việc mở rộng các phép đo nhiệt lượng ở những miền nhiệt độ rất thấp và mở rộng các phương pháp thống kê để tính toán các đặc trưng nhiệt động của các phân tử chất khí từ các số liệu quang phổ, các số liệu nhiệt động tính được ngày càng có nhiều ý nghĩa. Chẳng hạn có thể mô tả chênh lệch enthalpie vật lý $\bar{H}_f^{\circ}$ của một chất ở trạng thái tiêu chuẩn tại một nhiệt độ T với enthalpie $\bar{H}_0^{\circ}$ ở trạng thái tiêu chuẩn ở 0(K). Trong nhiều tài liệu người ta cũng cho các giá trị $(\bar{H}_T^{\circ} - \bar{H}_0^{\circ})$ ở dạng bảng tra hay đồ thị như là một hàm số của nhiệt độ.

Vì vậy, cũng đã lập bảng nhiệt sinh $\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ$ tại 0(K). Bảng 2.2 dưới đây trích các giá trị $(\bar{H}_T^\circ - \bar{H}_0^\circ)$ và $\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ$ của một số nguyên tố và hợp chất.

Nhiệt sinh tiêu chuẩn (ở một nhiệt độ T nào đó) của một hợp chất từ các nguyên tố, tồn tại ở mỗi nhiệt độ, ở trạng thái tiêu chuẩn có hoạt độ là 1 được tính bằng phương trình sau đây:

$$(\Delta \bar{H}_{f,T}^\circ)_{hc} = (\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ)_{hc} + (\bar{H}_T^\circ - \bar{H}_0^\circ)_{hc} - \sum_{ngt} |v_{ngt}| (\bar{H}_T^\circ - \bar{H}_0^\circ)_{ngt} \quad (2.42)$$

với ký hiệu: hc: hợp chất; ngt: nguyên tố

Bảng 2-2: Enthalpie vật lý và nhiệt sinh của một số nguyên tố và hợp chất

$(\bar{H}_T^\circ - \bar{H}_0^\circ)$ [kJ/mol]							
T [K]	H ₂ (g)	O ₂ (g)	N ₂ (g)	C (Graphit)	H ₂ O (g)	CO (g)	CO ₂ (g)
298	8,4732	8,6658	8,6762	1,0532	9,9131	8,6776	9,3705
400	11,4342	11,6912	11,6494	2,1051	13,3726	11,6544	13,3760
500	14,3586	14,7543	14,5910	3,4374	16,8540	14,6119	17,6809
600	17,2894	17,9162	17,5762	5,0166	20,4408	17,6248	22,2847
800	23,1840	24,5179	23,7333	8,7152	28,0080	23,8648	32,1948
1000	29,1644	31,3884	30,1554	12,8744	36,0400	30,3836	42,7975
1500	44,7745	49,3059	47,1166	24,3421	57,9788	47,5537	71,1924
$\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ$ [kJ/mol]	0	0	0	0	-239,096	-113,889	-393,429

$\bar{H}_T^\circ$: enthalpie của chất ở trạng thái tiêu chuẩn, ở nhiệt độ T.

$\bar{H}_0^\circ$: enthalpie của chất ở trạng thái tiêu chuẩn nhiệt độ 0(K).

$\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ$: nhiệt sinh của chất ở trạng thái tiêu chuẩn, nhiệt độ 0(K).

Trong phương trình trên: $(\Delta \bar{H}_{f,T}^\circ)_{hc}$ và $(\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ)_{hc}$ là nhiệt sinh tiêu chuẩn của hợp chất tại nhiệt độ T và 0 (K); $(\bar{H}_T^\circ)_{hc}$ và $(\bar{H}_0^\circ)_{hc}$ là enthalpie của hợp chất ở trạng thái tiêu chuẩn ở nhiệt độ T và 0(K), $(\bar{H}_T^\circ)_{ngt}$ và $(\bar{H}_0^\circ)_{ngt}$ là nhiệt sinh của nguyên tố ở nhiệt độ T và 0 (K); $|v|_{ngt}$ là hệ số tỷ lượng của nguyên tố.

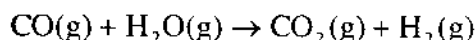
Enthalpie phản ứng tiêu chuẩn của một phản ứng ở một nhiệt độ T nào đó là:

$$\Delta_R H_T^\circ = \sum_i v_i [(\bar{H}_T^\circ - \bar{H}_0^\circ) + \Delta \bar{H}_{f,0}^\circ] \quad (2.43)$$

trong đó v_i là hệ số tỷ lượng của chất tham gia phản ứng thứ i.

Ảnh hưởng của áp suất lên enthalpie của phản ứng trong một hệ khí phụ thuộc vào độ sai lệch của trạng thái các chất khí so với trạng thái khí lý tưởng. Nếu như các chất khí tham gia phản ứng (chất phản ứng và sản phẩm) được xem như là các khí lý tưởng thì enthalpie của phản ứng không phụ thuộc vào áp suất. Tính toán enthalpie của phản ứng dưới áp suất cao sẽ được xét ở phần sau.

Ví dụ 2.8: Tính enthalpie tiêu chuẩn của phản ứng:



ở nhiệt độ $T = 800 \text{ K}$.

GIẢI:

Từ bảng 2-2 ở trên ta có:

	$\bar{H}_T^\circ - \bar{H}_0^\circ \text{ kJ/mol}$	$\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ \text{ kJ/mol}$	ν_i
CO (g)	23,8648	-113,889	-1
H ₂ O (g)	28,0080	-239,096	-1
CO ₂ (g)	32,1948	-393,429	1
H ₂ (g)	23,1840	0	1

Như vậy:

$$\Delta_R H_{800}^\circ = -1(23,865 - 113,889) - 1(28,008 - 239,096) + 1(32,195 - 393,329) + 1(23,184) = -36,938 \text{ kJ/mol}$$

Ở 298 K, enthalpie của phản ứng này là:

$$\Delta_R H_{298}^\circ = -41,190 \text{ kJ/mol.}$$

Ví dụ 2.9: Nhiệt trị H_o của một nhiên liệu tính theo một đơn vị khối lượng là nhiệt cháy của tất cả các nguyên tố có mặt trong nhiên liệu đó. Người ta có thể tính nhiệt trị của nhiên liệu trên cơ sở kết quả của phép phân tích nguyên tố, khi người ta chấp nhận những giả thiết về liên kết của cacbon với hydro, oxy, lưu huỳnh trong nhiên liệu. Với nhiên liệu rắn, theo giả thiết của Dulong thì tất cả oxy đều liên kết với hydro còn phần hydro còn lại xem là tự do:

$$H_o = 339,1.W_C + 1442,8\left(W_H - \frac{W_o}{8}\right) + 144,7W_S \text{ kJ/kg}$$

(trong đó: W_C , W_H , W_o , W_S là phần khối lượng C, H, O và S)

Bởi vì ở các lò công nghiệp không được phép làm nguội khối lò xuống dưới điểm sương cho nên nhiệt ngưng tụ của nước không thể toả ra, vì vậy trong thực tế, chỉ tính nhiệt trị thấp H_U :

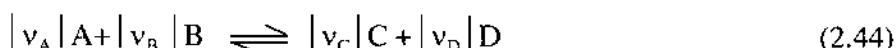
$$H_U = H_O - 2512 (9.W_H + W_{H_2O}) \text{ kJ/kg}$$

2512 là nhiệt hoá hơi của nước (kJ/kg); W_{H_2O} : phần khối lượng của nước (phần ẩm) trong nhiên liệu và W_H là phần khối lượng của hydro.

2.2. Cân bằng hoá học và tính toán hệ số cân bằng hoá học

Trong một hệ phản ứng hóa học giữa các cấu tử phản ứng có thể thiết lập nên trạng thái cân bằng hoá học. Cân bằng hóa học có thể được thiết lập trong một pha cũng có thể trong một hệ gồm nhiều pha và do đó người ta phân biệt cân bằng đồng thể hay cân bằng dị thể.

Chẳng hạn trong một hệ kín đồng thể có phản ứng :



Về phương diện nhiệt động hỗn hợp 4 cấu tử A, B, C, D sẽ nằm trong trạng thái cân bằng hoá học nếu như mọi sự chuyển hóa hoá học theo 2 chiều của phương trình trên không sinh công. Điều đó cũng có nghĩa là khả năng sinh công (phản ứng) của các cấu tử ở vế phải và vế trái hoàn toàn như nhau. Như đã biết khả năng sinh công của một cấu tử nào đó được đặc trưng bằng enthalpie tự do phân tử $\bar{G}_i$ (tức là thế hoá học). Do đó điều kiện để kiến lập cân bằng trong một hỗn hợp có khả năng xảy ra phản ứng hoá học dưới áp suất nhiệt độ không đổi là độ biến thiên enthalpie tự do phân tử của hệ bằng "0", nghĩa là :

$$\begin{aligned} \Delta G &= v_A \bar{G}_A + v_B \bar{G}_B + v_C \bar{G}_C + v_D \bar{G}_D \\ &= \sum_i v_i \bar{G}_i = \sum_i v_i \mu_i = 0 \end{aligned} \quad (2.45)$$

2.2.1. Enthalpie tự do và enthalpie tự do phân tử riêng phần

Enthalpie tự do (còn gọi là năng lượng tự do Gibbs) được định nghĩa là

$$G = H - T.S \quad (2.46)$$

Trong đó H là enthalpie, T là nhiệt độ và S là entropie. Với một chất tinh khiết hoặc một hỗn hợp trong một hệ kín không có phản ứng hoá học xảy ra, vi phân toàn phần của enthalpie tự do là một hàm đặc trưng của các thông số nhiệt độ và áp suất.

$$dG = Vdp - SdT \quad (2.47)$$

với V là thể tích của hệ và p là áp suất chung.

Enthalpie tự do là một hàm trạng thái do đó ta có thể phân tích vi phân toàn phần của nó thành những vi phân riêng phần mà tổng của chúng mô tả sự thay đổi tổng thể:

$$dG = (\partial G/\partial p)_T dp + (\partial G/\partial T)_p dT \quad (2.48)$$

So sánh (2.48) và (2.47) rõ ràng có:

$$(\partial G/\partial p)_T = V$$

và $(\partial G/\partial T)_p = -S \quad (2.49)$

Để xem xét sự phụ thuộc của enthalpie tự do vào thành phần của một hệ có khả năng xảy ra phản ứng hoá học hoặc một hệ không kín phải xem xét riêng từng pha. Trong đó các biểu thức của dG cần phải được mở rộng để mô tả của thành phần chuyển hoá được của pha.

Biểu diễn vi phân toàn phần dG là một hàm của các thông số đặc trưng áp suất p , nhiệt độ T cũng như của lượng các cấu tử n_i ta có:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} dn_i \quad (2.50)$$

Và đối với phương trình (2.39) ta có:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} dT + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} dn_i \quad (2.51)$$

Chỉ số n_i có nghĩa là ở những biến đổi quan sát được, tất cả lượng chất là hằng số.

Chỉ số n_j trong dấu tổng ($\sum$) có nghĩa là với mỗi số hạng của tổng lượng chất là không đổi ($i \neq j$).

So sánh các phương trình (2.41) và (2.42) cho thấy:

$$(\partial G/\partial p)_{T,n_i} = V \quad (2.52)$$

và $(\partial G/\partial T)_{p,n_i} = -S \quad (2.53)$

Vi phân riêng phần $(\partial G/\partial n_i)_{p,T,n_j}$ được gọi là enthalpie tự do phân tử kí hiệu là $\bar{G}_i$ hay còn gọi là thế hoá học μ_i :

$$(\partial G/\partial n_i)_{p,T,n_j} = \bar{G}_i = \mu_i \quad (2.54)$$

Enthalpie tự do phân tử riêng phần được xem là một hàm của nhiệt độ, áp suất và phần mol của các cấu tử.

Nếu như một hệ chứa m cấu tử thì $m-1$ phần mol sẽ là biến độc lập. Vi phân toàn phần của $\bar{G}_i$ ($j \neq h$) do đó sẽ là:

$$d\bar{G}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T,n_i,n_j} dp + \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{p,n_i,n_j} dT + \sum_{h=1}^{m-1} \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x_h} \right)_{T,p,x_j} dx_h \quad (2.54.a)$$

Theo quy tắc của phép vi phân (định lý Schwarz) ta có:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j} = \left(\frac{\partial^2 \bar{G}_i}{\partial p \partial n_i}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial^2 \bar{G}_i}{\partial n_i \partial T}\right)_{p, n_j} \quad (2.54.b)$$

Cũng có nghĩa là:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{T, n_i, n_j} = \left(\frac{\partial^2 \bar{G}_i}{\partial T \partial n_i}\right)_{p, n_j} = \left(\frac{\partial^2 \bar{G}_i}{\partial n_i \partial T}\right)_{p, n_j} \quad (2.54.c)$$

Tương tự như (2.52) và (2.53) ta có:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} = \bar{V}_i \quad (2.54.d)$$

$$\text{và } \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} = -\bar{S}_i \quad (2.54.e)$$

Trong đó $\bar{V}_i$ là thể tích phân tử riêng và $\bar{S}_i$ là entropie phân tử riêng của cấu tử thứ i.

Từ phương trình (2.48) thấy rằng ở nhiệt độ không đổi với một hệ khí lý tưởng ta có (vì $V = nRT/p$):

$$(dG)_{T, ide} = (nRT d \ln p)_T \quad (2.55)$$

Tương ứng với enthalpie tự do phân tử ($\bar{G} = G/n$):

$$(d \bar{G}_i)_{T, ide} = [RT d \ln p_i]_T \quad (2.56)$$

Một hỗn hợp khí lý tưởng sẽ tồn tại khi các phân tử trong hỗn hợp có cùng những đặc trưng như các phân tử của một khí lý tưởng, nghĩa là thể tích của các phân tử và lực tương tác lên nhau phải rất nhỏ, và có thể bỏ qua. Người ta cũng có thể định nghĩa khí lý tưởng thông qua enthalpie tự do phân tử như sau: một hỗn hợp khí là lý tưởng khi enthalpie tự do phân tử riêng phần của mỗi cấu tử thoả mãn hệ thức:

$$(d \bar{G}_i)_{T, ide} = [RT d (\ln p_i)]_T \quad (2.56.a)$$

trong đó p_i là áp suất riêng phần của cấu tử i trong hỗn hợp khí.

Với một khí thực sạch, người ta giữ nguyên biểu thức (2.56.a) nhưng thay vào vị trí của đại lượng áp suất người ta đưa vào một đại lượng khác gọi là ‘áp suất hiệu chỉnh’, chính là áp suất nhiệt động thực, hoặc còn gọi là Fugat p^* :

$$(d \bar{G}_i)_{T, th} = [RT d (\ln p^*)]_T \quad (2.57)$$

trong đó:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p^*}{p} = 1 \quad (2.58)$$

Có nghĩa là trong những điều kiện mà hệ khí tồn tại như là khí lý tưởng thì Fugat bằng áp suất ; Nếu như không có thêm điều kiện giới hạn này, e rằng định nghĩa về Fugat không là hoàn toàn đầy đủ.

Đối với một cấu tử i của một hỗn hợp khí không lý tưởng, Fugat phải được chọn sao cho :

$$(d\bar{G}_i)_{T,th} = [RTd(\ln p_i^*)]_T \quad (2.59)$$

trong đó:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p^*}{p} = 1 \quad (2.60)$$

Lấy tích phân phương trình (1.59) ở nhiệt độ không đổi ta có:

$$(G_i - G_i^0)_{T,th} = (RT \ln p_i^*/p_i^{*0})_T \quad (2.61)$$

Với $\bar{G}_i^0$ là enthalpie tự do phân tử riêng phân tiêu chuẩn của cấu tử i ở nhiệt độ T và p_i^{*0} là Fugat của cấu tử i ở trạng thái chuẩn.

Tỷ số giữa Fugat p_i^* của một cấu tử ở một trạng thái bất kỳ so với Fugat của nó ở trạng thái tiêu chuẩn gọi là hoạt độ a_i :

$$(a_i)_T = (p_i^*/p_i^{*0})_T \quad (2.62)$$

Đem thay (2.62) vào (2.61) ta có:

$$(G_i - \bar{G}_i^0)_{T,th} = (RT \ln a_i)_T \quad (2.63)$$

Với các loại khí, trạng thái tiêu chuẩn thường chọn ở trạng thái khí sạch, lý tưởng $p = 1,01325$ bar. Do đó, Fugat ở trạng thái tiêu chuẩn sẽ là:

$p_i^{*0} = p^0 = 1,01325$ bar và từ (2.61) ta có:

$$(a_i)_T = (p_i^*/p^0)_T = (p_i')_T \quad (2.64)$$

Với các chất rắn, trạng thái tiêu chuẩn thường chọn là chất rắn tinh khiết (sạch) dưới áp suất 1,01325 bar. Việc chọn hoạt độ của chất rắn sạch là 1, không phải lúc nào cũng có thể, bởi vì hoạt độ của chất rắn chịu ảnh hưởng của tạp chất, của những sai lệch về cấu trúc, và độ lớn tinh thể,...

Về các trạng thái tiêu chuẩn của các chất có thể tìm thấy trong những tài liệu hoá lý.

2.2.2. Hằng số cân bằng



Ta hình dung quá trình phản ứng có thể xảy ra theo hai phương thức.

1) Phản ứng hoàn toàn đẳng nhiệt và khi bắt đầu phản ứng các chất đều ở trạng thái tiêu chuẩn với hoạt độ =1, (nghĩa là $a_A^0 = a_B^0 = 1$) sản phẩm của phản ứng cũng trong trạng thái tiêu chuẩn với hoạt độ bằng 1 ($a_C^0 = a_D^0 = 1$). Khi đó thay đổi enthalpie tự do chỉ phụ thuộc vào enthalpie tự do phân tử của các chất trong hệ ở trạng thái tiêu chuẩn ($\bar{G}_A^0, \bar{G}_B^0, \bar{G}_C^0, \bar{G}_D^0$) và do đó:

$$\Delta G_T^0 = (v_A \cdot \bar{G}_A^0 + v_B \cdot \bar{G}_B^0 + v_C \cdot \bar{G}_C^0 + v_D \cdot \bar{G}_D^0) \quad (2.66)$$

2) Cho hệ phản ứng tiến hành đẳng nhiệt tại nhiệt độ T cho đến khi đạt trạng thái cân bằng với a_A, a_B, a_C và a_D , khi đó biến thiên enthalpies tự do sẽ là:

$$\Delta G_T = (v_A \cdot \bar{G}_A + v_B \cdot \bar{G}_B + v_C \cdot \bar{G}_C + v_D \cdot \bar{G}_D) \quad (2.67)$$

dem trừ từng vế của phương trình (2.67) cho phương trình (2.66) ta được:

$$(\Delta G - \Delta G^0)_T = \left[v_A \cdot (\bar{G}_A - \bar{G}_A^0) + v_B \cdot (\bar{G}_B - \bar{G}_B^0) + v_C \cdot (\bar{G}_C - \bar{G}_C^0) + v_D \cdot (\bar{G}_D - \bar{G}_D^0) \right] \quad (2.68)$$

Theo (2.63), có thể mô tả thay đổi enthalpie tự do qua hoạt độ, và vì vậy:

$$(\Delta G - \Delta G^0)_T = RT(v_A \ln a_A + v_B \ln a_B + v_C \ln a_C + v_D \ln a_D) \quad (2.69)$$

$$\text{hoặc } (\Delta G - \Delta G^0)_T = RT \ln \frac{a_C^{|v_C|} \cdot a_D^{|v_D|}}{a_A^{|v_A|} \cdot a_B^{|v_B|}} \quad (2.70)$$

Như đã biết, ở trạng thái cân bằng $\Delta G_T = 0$, cho nên:

$$-\frac{\Delta G_T^0}{RT} = \ln \left(\frac{a_C^{|v_C|} \cdot a_D^{|v_D|}}{a_A^{|v_A|} \cdot a_B^{|v_B|}} \right)_{T, Cb} = (\ln K_a)_{T, Cb} \quad (2.71)$$

K_a chính là hằng số cân bằng nhiệt động tại nhiệt độ T. Chỉ số "Cb" chỉ hoạt độ của các chất là ở trạng thái cân bằng. Hằng số cân bằng K_a chỉ phụ thuộc nhiệt độ của hệ, không phụ thuộc áp suất chung, thành phần...

Như trên, với cân bằng trong hệ khí ta đã có:

$$a_i = \frac{p_i}{p^0} = p_i^* \quad (2.72)$$

Và nếu định nghĩa hệ số Fugat của cấu tử A, là:

$$f_i = p_i^*/p_i \quad (2.73)$$

và là hàm số của áp suất, nhiệt độ và của thành phần hỗn hợp. Chú ý đến phương trình (2.62) cũng như (2.73) thì biểu thức trong dấu ngoặc của phương trình (2.71) có thể viết:

$$\begin{aligned}
K_a &= \left(\frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_B^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right)_{Cb} = \left(\frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_B^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} \right)_{Cb} \cdot (p_0)^{-\sum v_i} = \\
&= \left(\frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_B^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} \right)_{Cb} = \left(\frac{f_C^{v_C} \cdot f_D^{v_D}}{f_B^{v_A} \cdot f_B^{v_B}} \right)_{Cb} \times \left(\frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_B^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} \right)_{Cb} \cdot (p^0)^{-\sum v_i} = \\
&= K_f \cdot K_p \cdot (p_0)^{-\sum v_i} = K_f \cdot K_p / p^0
\end{aligned} \quad (2.74)$$

Phương trình (2.74) là biểu thức nhiệt động chính xác do Guldberg và Waage thiết lập năm 1867 trên cơ sở định luật tác dụng khối lượng. Trong phương trình (2.74):

$$K_f = \left(\frac{f_C^{v_C} \cdot f_D^{v_D}}{f_B^{v_A} \cdot f_B^{v_B}} \right)_{Cb} = \prod (f_i)_{Cb}^{v_i} \quad (2.75)$$

$$K_p = \left(\frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_B^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} \right)_{Cb} = \prod (p_i)_{Cb}^{v_i} \quad (2.76 a)$$

và

$$\frac{K_p}{p_0} = \left(\frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_B^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} \right)_{Cb} \cdot (p^0)^{-\sum v_i} = \prod (p_i)_{Cb}^{v_i} \cdot (p^0)^{-\sum v_i} \quad (2.76 b)$$

Từ phương trình (2.74) có thể thấy rằng nếu như $K_f = 1$ thì :

$$K_a = K_p \cdot (p_0)^{-\sum v_i} = K_p / p^0 \quad (2.77)$$

Trong một hệ khí với áp suất chung khoảng 10 bar thực tế có thể xem $\forall f_i$ và do đó $K_f \equiv 1$.

Thay $p_i = pX_i$ với $p = \sum p_i$ là áp suất chung, ta có:

$$K_p = \left(\frac{x_C^{v_C} \cdot x_D^{v_D}}{x_B^{v_A} \cdot x_B^{v_B}} \right)_{Cb} \cdot (p)^{\sum v_i} = K_x \cdot p^{\sum v_i} \quad (2.78)$$

Nếu như hệ khí được xem là lý tưởng thì :

$$p_i = C_i \cdot RT$$

Cho nên:

$$K_p = \left(\frac{C_C^{v_C} \cdot C_D^{v_D}}{C_B^{v_A} \cdot C_B^{v_B}} \right)_{Cb} \cdot (RT)^{\sum v_i} = K_C \cdot (RT)^{\sum v_i} \quad (2.79)$$

$$\text{Với } K_C = \prod (C_i)_{Cb}^{v_i}$$

Một cách tổng quát, liên hệ giữa các hằng số cân bằng được biểu diễn như sau:

$$\begin{aligned} K_a &= K_f \cdot K_{p/p^0} = K_f K_p (p^0)^{-\sum v_i} = \\ &= K_f K_x \left(\frac{p}{p^0} \right)^{\sum v_i} = K_f \cdot K_c \cdot \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{\sum v_i} \end{aligned} \quad (2.80)$$

2.2.3. Tính toán hằng số cân bằng

Tính toán nhiệt động hằng số cân bằng dựa trên phương trình (2.71) - mô tả quan hệ giữa hằng số cân bằng và biến thiên enthalpie tự do tiêu chuẩn ΔG_T^0 :

$$(\ln K_a)_T = -\Delta G_T^0 / RT \quad (2.81a)$$

Để có các giá trị bằng số của biến thiên enthalpie tự do tiêu chuẩn, trong tính toán thường dùng 3 phương pháp.

1) Dựa vào các bảng hay đồ thị ta có nhiệt sinh tiêu chuẩn ở các nhiệt độ khác nhau từ đó tính được enthalpie tự do ΔG_T^0 , hoặc K_a theo phương trình:

$$(\ln K_a)_T = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{1}{RT} \cdot \sum v_i (\Delta \bar{G}_{f,T}^0) \quad (2.81b)$$

2) Dựa vào nhiệt phản ứng tiêu chuẩn và các bảng hay đồ thị đã cho về entropie tuyệt đối ở những nhiệt độ khác nhau, từ đó tính được ΔG_T^0 và K_a .

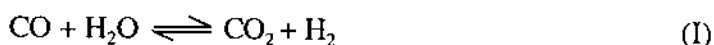
3) Từ các giá trị đã cho trong các bảng của hàm số Enthalpie tự do

$(G_T^0 - H_{f,0}^0)/T$ ở các nhiệt độ khác nhau và nhiệt sinh tiêu chuẩn tại 0 (°K) tính được ΔG_T^0 và tất nhiên là K_a theo phương trình:

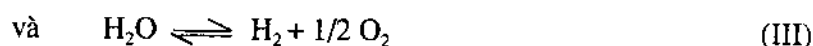
$$-(R \ln K_a)_T = \frac{\Delta G_T^0}{T} = \sum_i v_i \left[\frac{\bar{G}_T^0 - \bar{H}_{f,0}^0}{T} + \frac{\Delta \bar{H}_{f,0}^0}{T} \right] \quad (2.81c)$$

Ta xét một số phương pháp:

1. Chặng hạn có phản ứng



Chính là tổ hợp tuyến tính của:



Như vậy biến thiên enthalpie tự do của phản ứng(I) sẽ bằng tính biến thiên enthalpie tự do của 2 phản ứng (II) và (III):

$$(\Delta G_I^0)_T = (\Delta G_{II}^0)_T + (\Delta G_{III}^0)_T \quad (\text{IV})$$

Đây là phương pháp phổ biến thường được dùng để tính ΔG_T^0 của một phản ứng bất kì từ các giá trị nhiệt sinh tiêu chuẩn tự do của các chất $\Delta G_{f,T}^0$ đã được cho sẵn ở nhiều tài liệu. Như vậy tính được hằng số cân bằng:

$$\ln(K_a)_T = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i (\Delta G_{f,T}^0)_i \quad (2.82)$$

Nhiệt sinh của một số chất phụ thuộc vào nhiệt độ cho trên hình 2.1.

Trong bảng (2.1) đã trích giá trị nhiệt sinh tiêu chuẩn tự do của một số hợp chất tại $T = 25^\circ\text{C}$.

$$(\ln K_a)_T = \left[\sum_i \nu_i \ln(K_{a,i})_T \right] \quad (2.83)$$

trong đó $[(K_{a,i})_T]$ là hằng số cân bằng cho quá trình hình thành hợp chất thứ i từ các nguyên tố ở nhiệt độ T (các số liệu để tính $K_{a,i}$ tại 25°C ở bảng 2.1).

2. Tính toán hằng số cân bằng từ enthalpie tiêu chuẩn của phản ứng và entropie tuyệt đối •

Đã có định nghĩa:

$$G = H - TS \quad (2.84)$$

cho nên biến thiên enthalpie tự do ở áp suất tiêu chuẩn sẽ là :

$$\Delta G_T^0 = \Delta_R H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (2.85)$$

Như vậy:

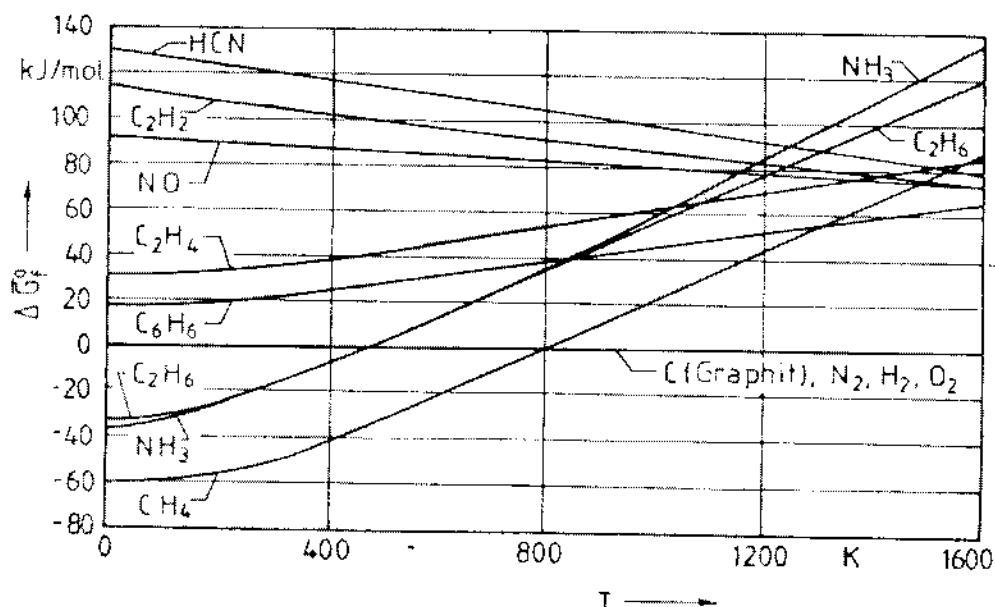
$$(\ln K_a)_T = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\Delta_R H_T^0}{T} - \Delta S_T^0 \right) = -\frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_R H_T^0}{T} - \sum_i \nu_i (S_T^0)_i \right] \quad (2.86)$$

Trong biểu thức (2.85) và (2.86), đại lượng $\Delta_R H_T^0$ là enthalpie phản ứng, đại lượng (S_T^0) là entropie tiêu chuẩn của cấu tử thứ i (đã kể đến sự phụ thuộc vào nhiệt độ) ở áp suất tiêu chuẩn (1,01325 bar) thường đã cho trong các sổ tay hóa lý với những miền nhiệt độ khác nhau. Trong giáo trình này ở bảng 2.1 cũng đã dẫn ra entropie của một số chất ở 25°C ; $\bar{S}_{298}^0$. Còn ở nhiệt độ khác 298K ta có:

$$\bar{S}_T^0 = \bar{S}_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\bar{C}_p^0}{T} dT \quad (2.87)$$

Với $\bar{C}_p^0$ là nhiệt dung riêng đẳng áp ($p = 1,01325 \text{ bar}$) có dạng:

$$C_p^0 = a + bT + cT^m + dT^n \quad (\text{J/mol.K}) \quad (2.88)$$



Hình 2.1: Nhiệt sinh tiêu chuẩn tự do $\Delta \bar{G}_f^0$ của một số chất: như là hàm số của nhiệt độ; $\Delta \bar{G}_f^0$ của các hydro cacbon được tính trên từng nguyên tử cacbon.

Thông thường, trong tính toán có thể dùng một đại lượng nhiệt dung riêng trung bình: C_p^0 cho những miền nhiệt độ nhất định, khi đó ta có biểu thức gần đúng:

$$\bar{S}_T^0 = \bar{S}_{298}^0 + C_p^0 \ln \left(\frac{T}{298} \right) \quad (2.89)$$

3. Tính toán hằng số cân bằng theo hàm số enthalpie tự do:

Nhờ sự phát triển của kỹ thuật đo ở nhiệt độ thấp và phương pháp thống kê, trên cơ sở các số liệu nghiên cứu quang phổ người ta đã có thể biểu diễn được enthalpie của nhiều chất ở những nhiệt độ T qua enthalpie của chúng ở 0°K . Từ đó, đã lập và công bố nhiều tài liệu liên quan đến giá trị của đại lượng $(\bar{G}_T^0 - \bar{G}_0^0)/T$ và gọi là hàm enthalpie tự do.

Do đó, nhiệt sinh phân tử của một hợp chất nào đó tại nhiệt độ T từ các nguyên tố cũng ở nhiệt độ đó có thể tính như sau:

$$\left(\frac{\Delta \bar{G}_{f,T}^0}{T} \right)_{\text{hc}} = \left(\frac{\Delta \bar{G}_{f,0}^0}{T} \right)_{\text{hc}} + \left(\frac{\bar{G}_T^0 - \bar{G}_0^0}{T} \right)_{\text{hc}} - \sum_{\text{ngt}} \nu_{\text{ngt}} \left(\frac{\bar{G}_T^0 - \bar{G}_0^0}{T} \right)_{\text{ngt}} \quad (2.90)$$

Vì tại độ “0” tuyệt đối phải có:

$$\bar{G}_0^0 = \bar{H}_0^0 \quad \text{và} \quad \bar{G}_{f,0}^0 = \bar{H}_{f,0}^0 \quad (2.91)$$

Bảng 2.3. Hàm enthalpie tự do $\cdot (\bar{G}_T^\circ - \bar{H}_0^\circ)/T$ (J/mol.K) của một số chất khí lý tưởng, graphit cũng như nhiệt sinh $\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ$ (kJ/mol) tại 0K

T [K]	H ₂	O ₂	N ₂	C _{test} (Graphit)	H ₂ O	NH ₃	CO	CO ₂
298	102,254	176,101	162,519	2,165	155,632	159,057	168,937	182,356
400	110,624	184,688	171,077	3,454	165,412	169,063	177,491	191,873
500	117,021	191,232	177,583	4,798	172,894	176,892	183,997	199,572
600	122,267	196,646	182,913	6,184	179,061	183,507	189,335	206,150
700	126,714	201,264	187,439	7,578	184,328	189,285	193,882	212,003
800	130,570	205,337	191,383	8,951	188,954	194,477	197,843	217,274
900	133,994	208,967	194,896	10,295	193,095	199,250	201,373	222,097
1000	137,067	212,258	198,061	11,602	196,855	203,604	204,567	226,544
1250	143,628	219,346	204,856	14,691	205,019	213,401	211,421	236,387
1500	149,008	225,283	210,529	17,505	211,944	222,026	217,144	244,848
1750	153,639	230,387	215,407	20,235	218,049	229,730	222,072	252,297
2000	157,713	234,892	219,715	22,927	223,491	236,805	226,414	258,954
2500	164,658	242,541	227,042	27,775	232,995	-	233,799	270,467
3000	170,482	248,981	233,150	32,008	241,118	-	239,962	280,976
3500	175,519	254,549	238,401	35,617	-	-	245,254	288,805
4000	179,982	259,406	243,014	38,782	-	-	249,902	-
4500	183,976	263,727	247,126	41,592	-	-	254,038	-
5000	187,606	267,733	250,831	44,154	-	-	257,765	-
$\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ$	0	0	0	0	-226,52	-38,73	-113,89	-393,43

T [K]	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₆ H ₆
298	152,65	167,39	162,52	189,54	221,61
400	162,70	177,73	171,08	201,97	237,35
500	170,61	186,35	177,58	212,56	252,21
600	177,48	193,89	182,91	222,24	266,70
700	183,63	200,67	187,44	231,28	280,77
800	189,29	206,83	191,38	239,86	294,50
900	194,56	212,48	194,90	248,03	307,73
1000	199,50	217,76	198,06	255,86	320,58
1250	210,93	229,48	204,86	274,53	351,02
1500	221,23	239,61	210,53	290,82	378,70
$\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ$	-66,93	227,43	60,80	69,15	100,48

Từ (2.90) cũng có thể viết:

$$\left(\frac{\Delta \bar{G}_{f,T}^\circ}{T} \right)_{\text{hc}} = \left(\frac{\Delta \bar{H}_{f,0}^\circ}{T} \right)_{\text{hc}} + \left(\frac{\bar{G}_T^\circ - \bar{G}_0^\circ}{T} \right)_{\text{hc}} - \sum_{\text{ngt}} |v_{\text{ngt}}| \left(\frac{\bar{G}_T^\circ - \bar{H}_0^\circ}{T} \right)_{\text{ngt}} \quad (2.92)$$

Trong các phương trình (2.90) và (2.92): $\Delta G_{f,T}^{\circ}$ và $\Delta G_{f,0}^{\circ}$ có nghĩa là nhiệt sinh tại nhiệt độ T và “0”K. $\bar{G}_T^{\circ}$, G_0° là enthalpie tự do phân tử tại nhiệt độ T và “0”K, chỉ số “hc” chỉ hợp chất và chỉ số “ngt” chỉ nguyên tố.

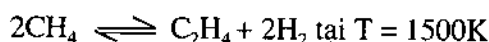
Sử dụng phương trình (2.92) tính được hằng số cân bằng K_a :

$$-(R \ln K_a)_T = \left(\frac{\Delta \bar{G}_T^{\circ}}{T} \right) = \sum_i \nu_i \left[\frac{\bar{G}_T^{\circ} - \bar{H}_0^{\circ}}{T} + \frac{\Delta \bar{H}_{f,0}^{\circ}}{T} \right] \quad (2.93)$$

Trong nhiều tài liệu về tính toán hoá lý đã cho các bảng tra $\Delta H_{f,0}^{\circ}$ và giá trị của $(\bar{G}_T^{\circ} - \bar{H}_0^{\circ}) / T$ như là hàm số của nhiệt độ, nên tính toán theo phương trình (2.93) rất nhanh và rất thuận lợi (xem bảng 2.3).

Ví dụ 2.8:

Từ số liệu ở đây hãy tính $(\Delta G_T^{\circ})/T$ và hằng số cân bằng của phản ứng:



GIẢI :

Tại T = 1500K tra bảng được:

	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂	
$(G_T^{\circ} - H_0^{\circ})/T$	-221,23	-267,70	-149,01	J/mol.K
$\Delta H_{S,0}^{\circ}$	-66934	60801	0	J/mol.K
ν_i	-2	+1	+2	

thay vào phương trình 2.92 ta được:

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{1500} = -2 \left[-221,23 - \frac{66934}{1500} \right] + 1 \left[-267,70 + \frac{60801}{1500} \right] + 2 \cdot [-149,01] = 6,519 \text{ J/mol.K}$$

$$\log K_a = \frac{-6,519}{2,303 \cdot 8,314} = -0,34046 \rightarrow K_a = 0,4566$$

2.2.3. Phương trình trạng thái của các khí thực

Định luật tổng quát về khí lý tưởng không dùng được cho khí thực và chỉ là gần đúng khi nhiệt độ của hệ rất cao và áp suất rất thấp. Trong những phần tính toán tiếp theo, chúng ta cần đến một phương trình trạng thái cho các khí thực. Đã có nhiều phương trình như vậy, chẳng hạn phương trình Van der Waals, phương trình Berthelot và Redlich. Một khả năng khác, phương trình trạng thái đơn giản của các khí lý tưởng:

$$p \cdot \bar{V}_n = RT \quad (2.94)$$

đem ghép cho các khí thực, thông qua một đại lượng không thứ nguyên Z phụ thuộc vào áp suất, nhiệt độ:

$$p \cdot \bar{V}_{th} = Z \cdot RT \quad (2.95)$$

Trong các phương trình (2.94) và (2.95) $\bar{V}_{lt}$ và $\bar{V}_{th}$ là thể tích mol của khí lý tưởng và khí thực ở áp suất p và nhiệt độ T . Đại lượng Z còn được gọi là *Hệ số nén* hoặc *yếu tố thực*:

$$Z = \frac{\bar{V}_{lt}}{\bar{V}_{th}} \quad (2.96)$$

Từ phương trình (2.94) ta có:

$$\log p = \log(RT) - \log(\bar{V}_{lt}) \quad (2.97)$$

nếu ta lập quan hệ $\log p$ và $\log \bar{V}_{lt}$ sẽ được những đường thẳng đẳng nhiệt của hệ khí lý tưởng (hình 2.2).

Với hệ khí thực các đường đẳng nhiệt sẽ sai lệch với các đường đẳng nhiệt lý tưởng, trên hình vẽ cũng cho thấy trường hợp hệ khí thực CO và CO₂. Sai lệch đó là:

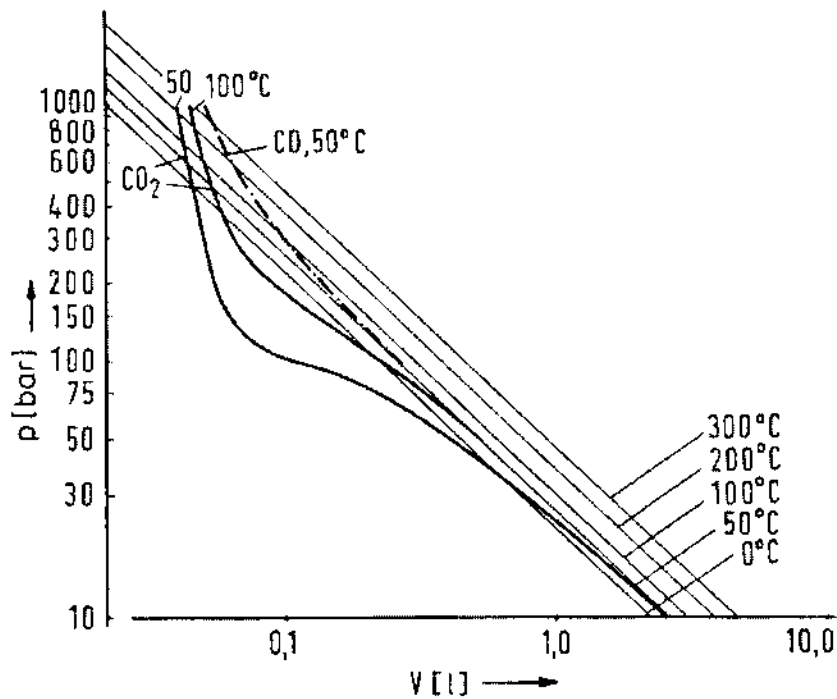
$$\log Z = \log \bar{V}_{th} - \log \bar{V}_{lt} \quad (2.98)$$

Rõ ràng $\log Z$ có thể dương hay âm, tùy theo $Z > 1$ hay $Z < 1$. Giá trị của Z theo định lý về các trạng thái trùng hợp nhau, thường đã được cho trong các tài liệu là đại lượng phụ thuộc áp suất và nhiệt độ suy rộng:

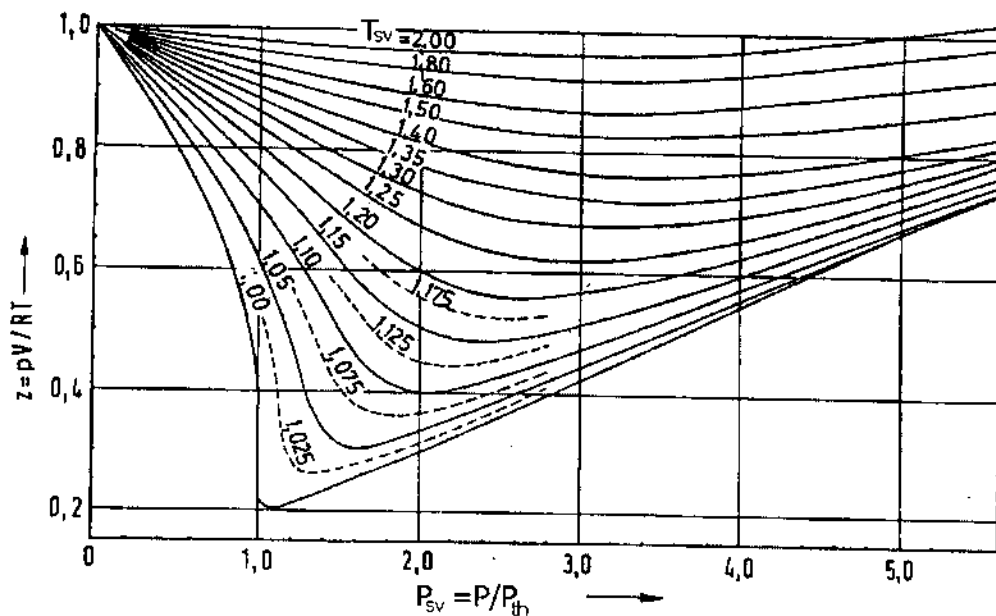
$$P_{sr} = P/P_{th} \quad (P_{th}: \text{áp suất tới hạn})$$

$$T_{sr} = T/T_{th} \quad (T_{th}: \text{nhiệt độ tới hạn})$$

như trình bày ở hình 2.3 đối với những hydro cacbon có khối lượng mol $M > 40$.



Hình 2.2: Các đường thẳng đẳng nhiệt của khí CO (ở 50°C) và CO₂ (ở 50°C và 100°C).



Hình 2.3: Hệ số chịu nén Z là một hàm của áp suất suy rộng $p_{sr} = p/p_{th}$ và ở những nhiệt độ suy rộng khác nhau. $T_{sr} = T/T_{th}$ (T_{th} và p_{th} là áp suất và nhiệt độ tới hạn).

2.2.4. Tính toán hệ số Fugat

Trường hợp cân bằng hoá học được thiết lập trong một hệ khí thực, để tính toán các đại lượng cần thiết: hằng số cân bằng, độ chuyển hóa, thành phần của hỗn hợp....cần phải tính được hệ số Fugat.

$$f_i = p_i^*/p_i \quad (2.73)$$

Hệ số Fugat của một cấu tử thứ i là một hàm số của áp suất, nhiệt độ và thành phần của hỗn hợp.

Từ phương trình (2.54d) và (2.59) trước đây đã cho thấy: với một thay đổi áp suất bất kỳ ở một nhiệt độ và thành phần nhất định, ta có:

$$RTd\ln(p_i^*/p_i) = \bar{V}_i \cdot dp \quad (2.99)$$

Trừ cả 2 vế cho $RTd\ln p_i$, ta có:

$$RTd\ln(p_i^*/p_i) = \bar{V}_i \cdot dp - RTd\ln p_i = \bar{V}_i \cdot dp - RTd\ln p - RTd\ln x_i \quad (2.100)$$

vì $x_i = \text{const}$ nên:

$$RTd\ln(p_i^*/p_i) = (\bar{V}_i - RT/p)dp \quad (2.101)$$

Tích phân phương trình (2.101) từ 0 đến p và chú ý rằng

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p_i^*/p_i) = 1$$

Ta có:

$$\ln(p_i^*/p_i) = \ln f_i = \int_0^p \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (2.102)$$

Để tính được f_i cho một hỗn hợp khí thực, rõ ràng phải có những giá trị thực nghiệm của $\bar{V}_i$ trong toàn bộ miền áp suất lấy tích phân. Điều đó thực tế không thể giải quyết được. Cho nên người ta xem hỗn hợp như một hỗn hợp lý tưởng nghĩa là chúng (các chất khí sạch) trộn lẫn nhau mà giữa chúng không hề có một hiệu ứng thể tích nào cả. Trên cơ sở đó, người ta sử dụng một cách gần đúng hệ số Fugat của các cấu tử sạch trong các tính toán.

Ta tính hệ số Fugat theo giả thiết nêu trên như sau:

Đối với một khí sạch, từ phương trình (2.49) ta có:

$$(dG)_T = (Vdp)_T \quad (2.103)$$

Và nếu như tính cho 1 mol thì:

$$(d\bar{G})_T = (\bar{V} dp)_T \quad (2.104)$$

$$\text{với } \bar{G} = G/n \text{ và } \bar{V} = \frac{V}{n}$$

Với hệ khí lý tưởng ta có :

$$(d\bar{G})_{T,li} = (\bar{V}_{li} dp)_T = (RTd\ln p)_T \quad (2.105)$$

Và với hệ khí thực:

$$(d\bar{G})_{T,th} = (\bar{V}_{th}.dp)_T = (ZRTd\ln p)_T \quad (2.106)$$

Trừ từng vế của hai biểu thức (2.106) và (2.105) cho nhau ta có:

$$[(d\bar{G})_{th} - (d\bar{G})_{id}]_T = [(\bar{V}_{th} - \bar{V}_{id}).dp]_T = [(Z-1)RTd\ln p]_T \quad (2.107)$$

Mặt khác với hệ khí thực ta luôn có:

$$(d\bar{G})_{T,th} = (RTd\ln p^*)_T \text{ (theo 2.59)}$$

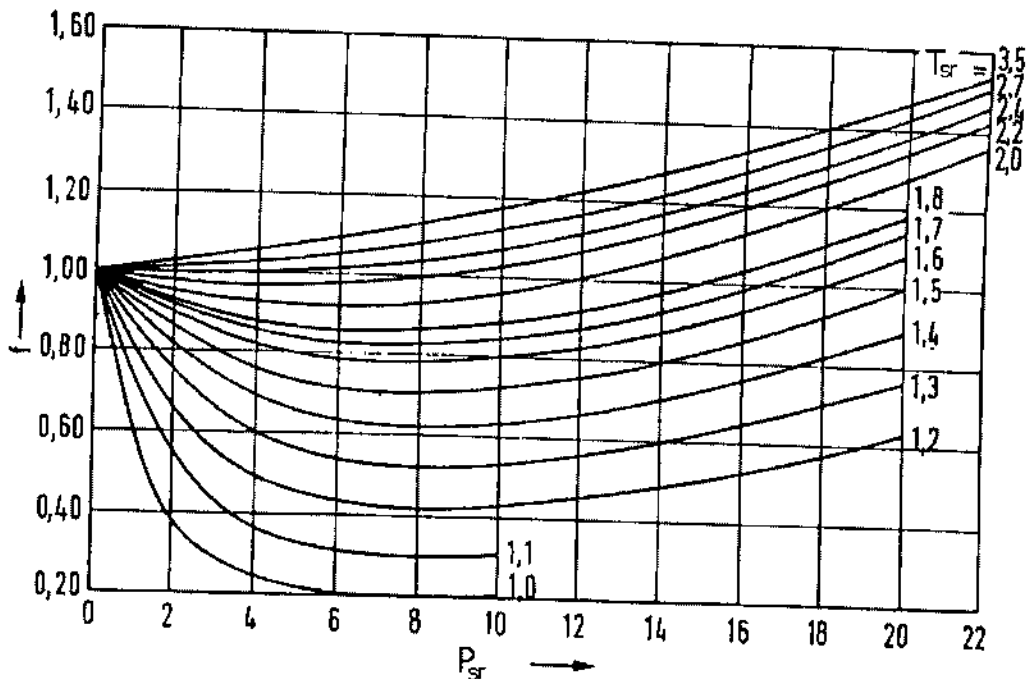
Do đó:

$$(d\bar{G}_{th} - d\bar{G}_{id})_T = [RTd\ln(p^*/p)]_T = (RTd\ln f)_T \quad (2.108)$$

So sánh phương trình (2.107) và (2.108) ta có:

$$(\ln f)_T = \frac{1}{RT} \int_0^p [(\bar{V}_{th} - \bar{V}_{id}) dp]_T = \int_0^p [(Z-1)d\ln p]_T \quad (2.109)$$

Trong nhiều tài liệu tham khảo, kết quả tính toán hệ số Fugat cho các khí sạch theo biểu thức (2.109) được cho theo đồ thị giống như trường hợp với hệ số chịu nén Z là những hàm số của áp suất và nhiệt độ suy rộng (hình 2.4 và hình 2.5) (ngoại trừ trường hợp với H_2 , He và Ne phải tính $T_{sr} = T/(T_{th}+8)$ và $p_{sr} = \frac{p}{p_{th}+8}$).



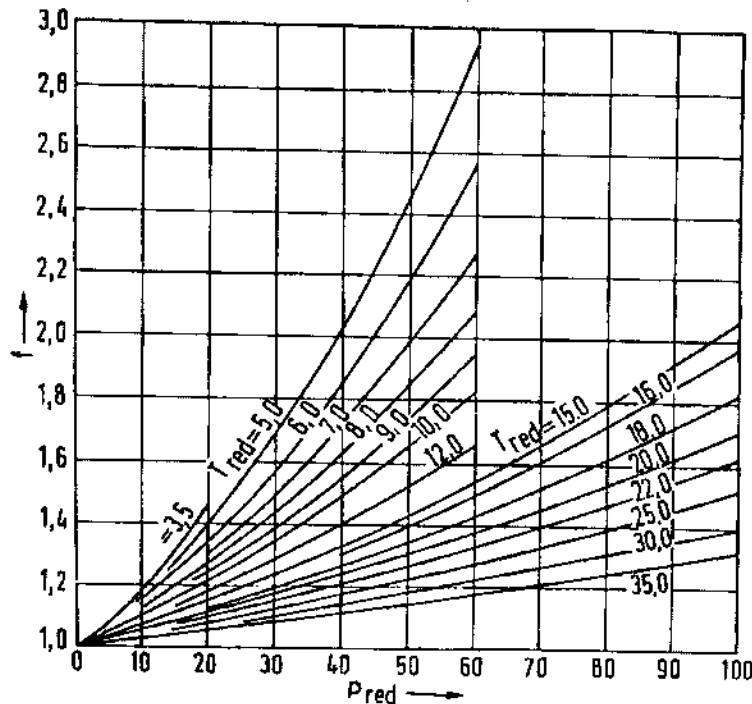
Hình 2.4: Hệ số Fugat của một số chất khí như là hàm số của áp suất và nhiệt độ suy rộng.

Ví dụ 2.8: Hãy tính hệ số Fugat của nitơ, hydro và amoniac tại 400°C (= 673K, áp suất 50, 100 và 200 bar) biết nhiệt độ và áp suất tới hạn của chúng như sau:

	$T_{th}(K)$	$p_{th}(Bar)$
N_2	126	33,9
H_2	33,3	13,0
NH_3	405,6	113,0

GIẢI:

Bảng đồ thị hình 2.4 và 2.5 trên cơ sở áp suất và nhiệt độ suy rộng tính từ nhiệt độ và áp suất đã cho và chú ý rằng với hydro:



Hình 2.5: Hệ số Fugat của một số chất khí ở áp suất & T° cao như là hàm số của áp suất & nhiệt độ suy rộng.

$T_{sr} = \frac{T}{T_{th} + 8}$ và $p_{sr} = \frac{p}{p_{th} + 8}$ ta có kết quả hệ số Fugat của các khí trên ghi vào

bảng sau:

Áp suất (bar)		50	100	200
Nitơ $T_{sr} = 5,34$	p_{sr}	1,47	2,49	5,90
	f_{N_2}	1,00	1,02	1,08
Hydro $T_{sr} = 16,30$	p_{sr}	2,38	4,76	9,52
	f_{H_2}	1,00	1,04	1,20
Amoniac $T_{sr} = 1,66$	p_{sr}	0,44	0,88	1,77
	f_{NH_3}	0,98	0,95	0,90

2.2.5. Tính toán độ chuyển hoá cân bằng

Ở trạng thái cân bằng trong điều kiện nhiệt độ đã cho, độ chuyển hoá $U_{k,cb}$ của cấu tử tham gia phản ứng k nào đó là cực đại (về phương diện nhiệt động). Để tính độ chuyển hoá cân bằng đó ta xuất phát từ các phương trình đã thiết lập được ở phần trước (phương trình 2.80).

$$K_a = K_f \cdot K_{p/p^0} = K_f \cdot K_p (p^0)^{-\sum v_i} = K_f K_c \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{\sum v_i} \quad (2.110)$$

Dem logarit hoá phương trình này ta có:

$$\log \left(\frac{x_C^{v_{C1}} \cdot x_D^{v_{D1}}}{x_A^{v_{A1}} \cdot x_B^{v_{B1}}} \right) = \log K_a - \log \left(\frac{f_C^{v_{C1}} \cdot f_D^{v_{D1}}}{f_A^{v_{A1}} \cdot f_B^{v_{B1}}} \right) - \left(\sum_i v_i \right) \log \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (2.111)$$

hoặc:

$$\sum_i (v_i \log x_i)_{cb} = \log K_a - \sum_i (v_i \log f_i)_{cb} - \left(\sum_i v_i \right) \log \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (2.112)$$

Nhưng với hệ chỉ có 1 phản ứng hoá học ta luôn có:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{x_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot U_k}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot U_k} \quad (2.113)$$

Cho nên:

$$\sum_i v_i \log \left(\frac{x_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot U_{k,cb}}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot U_{k,cb}} \right) = \log K_a - \sum_i (v_i \log f_i)_{cb} - \left(\sum_i v_i \right) \log \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (2.114)$$

Nếu như áp suất, nhiệt độ phản ứng cũng như thành phần ban đầu của hỗn hợp, hằng số cân bằng của phản ứng được cho trước và trong điều kiện áp suất cao cũng đã có thể tính toán được hệ số Fugat thì phương trình (2.114) cho phép chúng ta tính độ chuyển hoá cân bằng $U_{k,cb}$ của cấu tử thứ k. Cũng có thể thấy rằng, bằng phương trình 2.114 không thể giải cụ thể ra $U_{k,cb}$ được, cho nên thông thường người ta tính giá trị của vế phải tương ứng với các điều kiện đã cho nghĩa là:

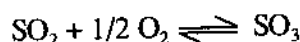
$$\log K_a - \sum_i (v_i \log f_i)_{cb} - \left(\sum_i v_i \right) \log \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (a)$$

Và sau đó tính tổng vế trái:

$$\sum_i v_i \log \left(\frac{x_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot U_{k,cb}}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot U_{k,cb}} \right) \quad (b)$$

với những giá trị cho khác nhau của $U_{k,cb}$ (chẳng hạn $U_{k,cb} = 0; 0,1; 0,2...; 1$) tính và xây dựng đồ thị (b) – $U_{k,cb}$ đã chọn. Tại vị trí giá trị của (b) và (a) ta đọc trên trục hoành độ chuyển hoá tương ứng, đó chính là độ chuyển hoá cân bằng; từ $U_{k,cb}$ có thể tính được phần mol của các cấu tử trong hỗn hợp ở trạng thái cân bằng.

Ví dụ 2.9: Khí thiêu kết quặng pyrit chứa lượng SO_2 là 0,078 phần mol, oxy: 0,108 và nitơ 0,814. Hãy tính độ chuyển hoá cân bằng của SO_2 theo phản ứng:



ở nhiệt độ $T = 500^\circ C$; áp suất $p = 1,0135 \text{ bar}$, biết rằng tại $T = 500^\circ C$; $\log K_a = 1,93$; $K_a = 85$. Hệ số Fugat của tất cả các chất bằng 1.

GIẢI:

Theo phương trình phản ứng có $\sum v_i = -0,5$

$$\text{theo điều kiện đã cho: } \begin{cases} x_{SO_2}^0 = 0,078 \\ x_{O_2}^0 = 0,108 \\ x_{SO_3}^0 = 0 \end{cases}$$

$$\forall f_i = 1 \Rightarrow \sum_i (v_i \cdot \log f_i) = 0$$

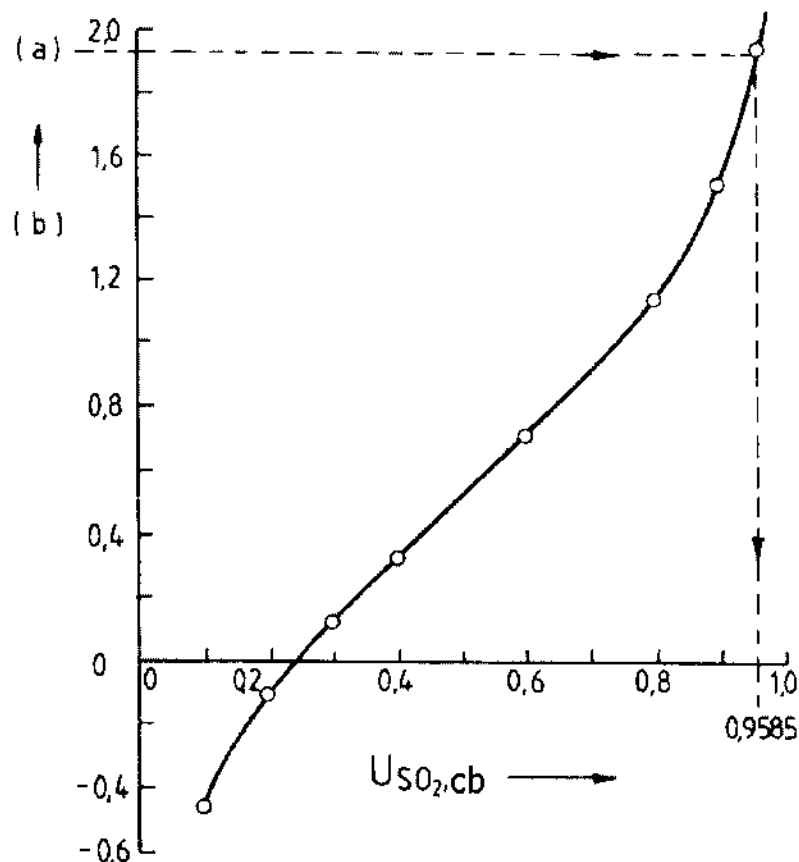
$$\log p/p^0 = 0$$

Theo biểu thức (2.114) ta có:

$$\begin{aligned} \log K_a = -\log \frac{0,078 - 0,078 \cdot U_{SO_2,cb}}{1 - 0,039 \cdot U_{SO_2,cb}} - 0,5 \log \frac{0,108 - 0,039 U_{SO_2,cb}}{1 - 0,039 \cdot U_{SO_2,cb}} \\ + \log \frac{0,078 \cdot U_{SO_2,cb}}{1 - 0,039 \cdot U_{SO_2,cb}} = \frac{1}{2} \cdot \log = \frac{U_{SO_2,cb}^2 (1 - 0,039 \cdot U_{SO_2,cb})}{(1 - U_{SO_2,cb})^2 \cdot (0,018 - 0,039 \cdot U_{SO_2,cb})} \end{aligned} \quad (a)$$

Biểu thức (b) có những giá trị như sau:

$U_{SO_2,cb}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	0,9	0,96
b)	-0,46382	-0,10419	+0,13765	+0,33766	0,70726	1,15249	1,51512	1,94765



Hình 2.6: Xác định độ chuyển hoá cân bằng bằng đồ thị $(b) = f(U_{SO_2,cb})$ trong tính toán ví dụ 2.9.

Lập đồ thị $(b) = f(U_{SO_2,cb})$ (hình 2.6) tương ứng với $(a) = 1,93$, tìm được độ chuyển hoá cân bằng của SO_2 trong điều kiện đã cho là $U_{SO_2,cb} = 0,9585$. Từ đó phần mol của các cấu tử trong hỗn hợp ở trạng thái cân bằng.

$$x_{SO_2,cb} = \frac{x_{SO_2}^0 + \frac{v_{SO_2}}{|v_{SO_2}|} \cdot x_{SO_2}^0 \cdot U_{SO_2,cb}}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_{SO_2}|} \cdot x_{SO_2}^0 \cdot U_{SO_2,cb}} = \frac{0,78 - \frac{1}{1} 0,078 \cdot 0,9585}{1 - \frac{0,5}{1} 0,078 \cdot 0,9585} = 0,003$$

Tính tương tự có: $x_{SO_3,cb} = 0,078$, $x_{N_2,cb} = 0,846$

$$x_{O_2,cb} = 0,073$$

2.2.5.1. Ảnh hưởng của áp suất lên thành phần của hỗn hợp ở trạng thái cân bằng

Về nguyên tắc hằng số cân bằng K_a không phụ thuộc áp suất. Nhưng theo biểu thức (2.114) rõ ràng thành phần của hỗn hợp ở trạng thái cân bằng phụ thuộc vào áp suất và cụ thể là phụ thuộc vào đại lượng :

$$\left(\sum_i v_i\right) \log\left(\frac{p}{p_0}\right) \text{ khi } \sum v_i \neq 0$$

và vào đại lượng $\left(\sum_i v_i \log f_i\right)_{cb}$ nghĩa là vào hệ số Fugat của các cấu tử hoặc cũng có nghĩa

là sự phụ thuộc càng lớn nếu như áp suất của hệ càng cao.

Chẳng hạn trong công nghệ tổng hợp metanol:



ở nhiệt độ $T = 300^\circ\text{C}$ ta có $K_a = 2,316 \cdot 10^{-4}$, và đã có

$K_a = K_x \cdot K_f (p/p^0)^{\sum v_i}$ với $\sum v_i = -2$ cho nên:

$$K_x = \frac{K_a}{K_f} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \quad (2.80)$$

Rõ ràng khi áp suất tăng K_x cũng tăng, mặt khác khi ở áp suất tăng cao K_f giảm và K_x cũng tăng. Với quá trình tổng hợp metanol ảnh hưởng của áp suất lên thành phần hỗn hợp cân bằng... ghi ở bảng 2.3 sau:

Bảng 2.3: Ảnh hưởng của áp suất lên phần mol của các cấu tử K_p , K_x ... ở trạng thái cân bằng của hệ phản ứng tổng hợp CH_3OH từ CO , H_2 , ở nhiệt độ 300°C , khí tổng hợp có thành phần theo tỷ lệ lượng hoá học

$p(\text{bar})$	K_f	K_x	x_{CO}	x_{H_2}	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$U_{\text{CO},cb}$
10,13	0,96	0,0242	0,332	0,665	0,0036	0,009
25,33	0,90	0,161	0,326	0,652	0,224	0,060
50,66	0,80	0,7525	0,306	0,612	0,082	0,209
101,33	0,61	3,80	0,252	0,505	0,243	0,490
202,65	0,38	24,40	0,171	0,342	0,487	0,739
303,98	0,27	77,40	0,126	0,251	0,623	0,831

Từ phương trình (2.80) ở trên cũng thấy được là khi tăng áp suất, K_x có thể tăng.

Kết quả ở bảng trên cho thấy rằng, trong trường hợp này, khi áp suất tăng độ chuyển hoá cân bằng cũng tăng lên đáng kể.

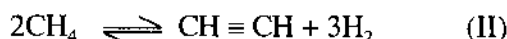
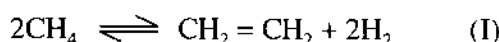
2.2.5.2. Tính toán cân bằng hoá học của hệ phức tạp

Trong thực tế thường hệ phản ứng hóa học có rất nhiều phản ứng độc lập về tỷ lệ lượng hóa học và trong trạng thái cân bằng, người ta nói hệ gồm nhiều cân bằng hóa học. Vì hệ là

đồng thể cho nên lượng các cấu tử trong hệ phải tuân theo định luật tác dụng khối lượng đối với từng phản ứng độc lập, để đơn giản cho tính toán thường người ta bỏ qua những phản ứng phụ không đáng kể và mô tả định lượng các cấu tử trong hệ thông qua nồng độ ban đầu và độ chuyển hóa của chúng có kể đến hệ số tỷ lượng trong các phương trình hóa học.

Ví dụ 2.10:

Chẳng hạn có phản ứng nhiệt phân metan có mặt xúc tác ở nhiệt độ $T^0 = 1000^\circ\text{C}$, phản ứng khử hydro sẽ xảy ra và đồng thời thu được etylen và axetylen:



Như chúng ta đã biết về phương diện hóa học, ngoài 2 phản ứng thuận nghịch nói trên quá trình còn nhiều phản ứng khác, chẳng hạn phản ứng phân hủy hydrocacbon thành cacbon và hydro... ở đây chúng ta chỉ có thể tính toán xem hiệu suất cực đại đối với etylen và axetylen là bao nhiêu khi bỏ qua phản ứng phân hủy hydrocacbon. Ở áp suất $p = 1,01235$ bar hằng số cân bằng của 2 phản ứng trên là:

Đối với phản ứng (I) là:

$$K_{aI} = K_{pI} = K_{xI} = 0,0302$$

Đối với phản ứng (II) là:

$$K_{aII} = K_{pII} = K_{xII} = 0,01023$$

Như đã có (phần I, biểu thức 2.18), trong một hệ phản ứng phức tạp, phần mol của các cấu tử được tính theo phương trình sau:

$$x_{i,cb} = \frac{x_i^0 + \frac{v_{iI}}{|v_{kI}|} \cdot x_k^0 \cdot (U_{kI})_{cb} + \frac{v_{iII}}{|v_{kII}|} \cdot x_k^0 \cdot (U_{kII})_{cb}}{1 + \frac{(\sum v_i)_I}{|v_k|} \cdot x_k^0 \cdot (U_{kI})_{cb} + \frac{(\sum v_i)_{II}}{|v_{kII}|} \cdot x_k^0 \cdot (U_{kII})_{cb}}$$

Trong đó x_k^0 là phần mol của metan trước khi xảy ra phản ứng hóa học và tất nhiên $x_k^0 = 1$; $(U_{kI})_{cb}$ và $(U_{kII})_{cb}$ là độ chuyển hoá cân bằng của metan theo phản ứng (I) và (II).

Cụ thể cho 2 phản ứng đã nêu trên, ta có:

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{1 - U_I - U_{II}}{1 + 0,5U_I + U_{II}}; \quad x_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{0,5U_I}{1 + 0,5U_I + U_{II}};$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{0,5U_{II}}{1 + 0,5U_I + U_{II}}; \quad x_{\text{H}_2} = \frac{U_I + 0,5U_{II}}{1 + 0,5U_I + U_{II}};$$

Vì vậy:

$$K_{xI} = \frac{x_{C_2H_4} \cdot x_{H_2}^2}{x_{CH_4}^2} = \frac{0,5 \cdot U_I (U_I + 1,5U_{II})^2}{(1 - U_I - U_{II})^2 \cdot (1 + 0,5U_I + U_{II})} \quad (A)$$

$$K_{xI} = \frac{x_{C_2H_2} \cdot x_{H_2}^3}{x_{CH_4}^2} = \frac{0,5 \cdot U_{II} (U_I + 1,5U_{II})^3}{(1 - U_I - U_{II})^2 \cdot (1 + 0,5U_I + U_{II})^2} \quad (B)$$

Phương trình (A) và (B) là những phương trình dùng để tính toán độ chuyển hoá U_I, U_{II} . Để có một biểu thức đơn giản hơn phương trình (B) người ta đem chia phương trình (A) cho phương trình (B) và có:

$$\frac{K_{xI}}{K_{xII}} = \frac{U_I (1 + 0,5U_I + U_{II})}{U_{II} (U_I + 1,5U_{II})} \quad (C)$$

và sau đó giải hệ phương trình (A), (C) bằng đồ thị bằng cách đối với mỗi phương trình người ta cho và tính những cặp giá trị U_I, U_{II} thoả mãn phương trình. Làm như vậy từ phương trình (A) ta có bộ số:

$$(A): \quad \begin{array}{ccc} U_I & 0 & 0,1 & 0,2 \\ U_{II} & 1 & 0,26 & 0,135 \end{array}$$

và từ phương trình (C):

$$(C): \quad \begin{array}{ccc} U_I & 0 & 0,1 & 0,2 \\ U_{II} & 0 & 0,134 & 0,183 \end{array}$$

Sau đó biểu diễn lên đồ thị quan hệ U_I là một hàm số của U_{II} . Điểm cắt nhau của hai đường cong chính là nghiệm của bài toán. Ở đây ta thu được độ chuyển hoá cân bằng của metan ở 1300°K là :

$$(U_{CH_4, I})_{cb} = 0,173$$

$$(U_{CH_4, II})_{cb} = 0,169$$

và tính được thành phần của hỗn hợp khí trong trạng thái cân bằng (tính bằng phần mol) như sau:

$$x_{CH_4} = 0,5241$$

$$x_{C_2H_2} = 0,0673$$

$$x_{C_2H_4} = 0,0689$$

$$x_{H_2} = 0,3397$$

2.3. Cân bằng trong hệ dị thể

Trường hợp trong hỗn hợp phản ứng có một chất phản ứng là chất lỏng tinh khiết (không phải là dung dịch) hoặc một chất rắn tinh khiết người ta có thể xem hoạt độ của

chúng bằng 1, nếu như áp suất của hệ không sai khác nhiều với áp suất tiêu chuẩn đã chọn. Tác động của áp suất lên hệ số hoạt độ của chất lỏng hoặc chất rắn có thể tính theo phương trình:

$$\left[\frac{\partial \ln(p_i^*/p_i^0)}{\partial p} \right]_T = \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^0}{RT} \quad (2.115)$$

trong đó: $\bar{V}_i$ là thể tích riêng phân tử và $\bar{V}_i^0$ là thể tích riêng phân tử của cấu tử i ở trạng thái tiêu chuẩn. Dưới áp suất không cao, có thể bỏ qua ảnh hưởng của áp suất.

Xét phản ứng thuận nghịch (2.44):



Nếu như có thêm cấu tử E là chất lỏng hoặc chất rắn tham gia phản ứng với hệ số tỷ lượng $|v_E|$ đồng thời lại tạo ra một sản phẩm lỏng hoặc sản phẩm rắn F với hệ số tỷ lượng là v_F , từ phương trình (2.74) ta có:

$$K_a = \left(\frac{a_F^{|v_F|}}{a_E^{|v_E|}} \right)_{cb} \left(\frac{x_C^{|v_C|} \cdot x_D^{|v_D|}}{x_A^{|v_A|} \cdot x_B^{|v_B|}} \right) \left(\frac{f_C^{|v_C|} \cdot f_D^{|v_D|}}{f_A^{|v_A|} \cdot f_B^{|v_B|}} \right) \cdot \left(\frac{p}{p^0} \right)^{(|v_A| + |v_B| + |v_C| + |v_D| - |v_F| - |v_E|)} \quad (2.116)$$

Như đã trình bày, trường hợp trạng thái tiêu chuẩn cho chất khí và chất lỏng tính với $p = 1,01325$ bar, hoạt độ của chất lỏng và chất rắn tinh khiết ở mọi áp suất đo có thể xem bằng 1, do đó thành phần cân bằng của hỗn hợp khí trong trường hợp này không hề bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của chất rắn hoặc chất lỏng. Ngược lại, dưới áp suất cao hoạt độ của chất rắn và chất lỏng tinh khiết đều bị ảnh hưởng của áp suất, do đó thành phần của hỗn hợp khí trong trạng thái cân bằng cũng bị ảnh hưởng khi có mặt chất lỏng hoặc chất rắn trong hỗn hợp. Khi trong hệ hình thành dung dịch lỏng hay dung dịch rắn, ngay cả ở áp suất thấp hoạt độ của các cấu tử trong dung dịch cũng khác 1, do đó thành phần của hỗn hợp trong pha khí sẽ bị ảnh hưởng bởi thành phần của pha lỏng hay pha rắn đó.

Ví dụ 2.11: Cần phải khử FeO bằng một hỗn hợp khí với $x_{CO} = 0,2$, $x_{N_2} = 0,8$ ở 1000°C để sản xuất Fe kim loại. Hãy tính lượng Fe kim loại được tạo thành khi sử dụng 100 m^3 hỗn hợp khí nói trên ở 1000°C , $p = 1,01325$ bar. Xem như phản ứng đạt trạng thái cân bằng và các hệ số Fugat = 1.

GIẢI:

Phương trình phản ứng:



$T = 1000^\circ\text{C}, K_a = 0,403$.

Như đầu bài đã cho ta có $K_f = 1$, $p = p^0 = 1$ bar.

cho nên theo phương trình (2.115) hay (2.80) ta có:

$$K_a = K_x \left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right)_{\text{cb}}$$

Mặt khác theo (2.16) ta có:

$$x_{\text{CO,cb}} = (1 - U_{\text{CO,cb}})$$

$$x_{\text{CO}_2,\text{cb}} = U_{\text{CO,cb}}$$

Cho nên:

$$\frac{U_{\text{CO,cb}}}{1 - U_{\text{CO,cb}}} = K_x = K_a = 0,043.$$

Từ đây tính được : $U_{\text{CO,cb}} = 0,287$.

$$x_{\text{CO}_2,\text{cb}} = U_{\text{CO,cb}} = 0,2 \cdot 0,287 = 0,0574$$

Như vậy cứ 1 mol hỗn hợp khí ban đầu tham gia phản ứng khử sẽ tạo thành 0,0574 mol CO_2 và 0,0574 mol Fe = 3,206g Fe.

1 mol hỗn hợp khí tương ứng với $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ở 0°C và 1,01325 bar và như vậy với 1 m^3 khí ở điều kiện tiêu chuẩn sẽ tạo ra:

$$3,206\text{g}/22,4 \cdot 10^{-3} = 143\text{g} = 0,143 \text{ kg Fe}.$$

Do đó với 100 m^3 hỗn hợp khí ở 1000°C , 1 bar lượng Fe tạo thành sẽ là:

$$100 \cdot 0,143 \cdot 273/273 = 3,068 \text{ kg Fe}.$$

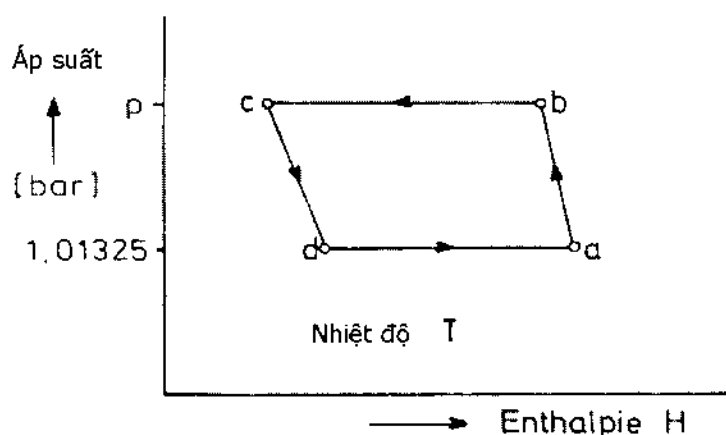
2.4. Ảnh hưởng của áp suất lên enthalpie phản ứng

Với một hệ khí lý tưởng, enthalpie và cả enthalpie của phản ứng cũng không phụ thuộc áp suất. Ở những áp suất cao thì giả thiết hệ khí lý tưởng, nói chung là khó chấp nhận. Năng lượng (enthalpie) phản ứng ở áp suất p và nhiệt độ T có thể tính được từ enthalpie phản ứng tiêu chuẩn $\Delta_R H_T^\circ$ nhờ đồ thị hình 2.7.

Điểm a cho enthalpie của các chất phản ứng tại nhiệt độ T và áp suất p = 1,01325 bar. Điểm b cho enthalpie của chất phản ứng ở nhiệt độ T đó và áp suất cao p. Tương ứng điểm d và c cho enthalpie của các sản phẩm phản ứng ở nhiệt độ T, áp suất p = 1,01325 và p = p.

Vì enthalpie chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào dạng đường đi, chúng ta có thể hình dung một quá trình đẳng nhiệt tại nhiệt độ T, từ trạng thái ở điểm a theo chiều mũi tên qua các trạng thái b, c & d và quay về trạng thái ở a:

1) Các chất phản ứng sẽ bị nén đẳng nhiệt tại nhiệt độ T từ áp suất 1,01325 bar cho đến áp suất p (a → b) và thay đổi enthalpie là:



Hình 2.7. Ảnh hưởng của áp suất lên enthalpie của phản ứng.

$$\sum_{\text{chatpu}} \nu_{\text{chatpu}} \left(\bar{H}_T^p - \bar{H}_T^\circ \right)_{\text{chatpu}}$$

2) Cho rằng phản ứng xảy ra đẳng nhiệt ở áp suất p ($b \rightarrow c$) enthalpie phản ứng là $\Delta_R H_T^\circ$.

3) Sản phẩm của phản ứng giãn đẳng nhiệt từ áp suất p đến $1,01325$ bar ($c \rightarrow d$) và thay đổi enthalpie là:

$$\sum_{\text{sanpham}} \nu_{\text{sanpham}} \left(\bar{H}_T^p - \bar{H}_T^\circ \right)_{\text{sanpham}}$$

4) Tách sản phẩm trong điều kiện đẳng nhiệt tại nhiệt độ T và dưới áp suất $p = 1,01325$ bar ($d \rightarrow a$) và enthalpie phản ứng là $-\Delta_R H_{R,T}^\circ$.

Như vậy:

$$0 = \sum_{\text{chatpu}} \nu_{\text{chatpu}} \left(\bar{H}_T^p - \bar{H}_T^\circ \right)_{\text{chatpu}} + \Delta_R H_T^p + \sum_{\text{sanpham}} \nu_{\text{sanpham}} \left(\bar{H}_T^\circ - \bar{H}_T^p \right)_{\text{sanpham}} - \Delta_R H_T^\circ \quad (2.117)$$

$$\text{hoặc:} \quad \Delta_R H_T^p = \Delta_R H_T^\circ - \sum_i \nu_i \left(\bar{H}_T^\circ - \bar{H}_T^p \right)_i \quad (2.118)$$

Bởi vì với một hệ khí lý tưởng, enthalpie không phụ thuộc áp suất cho nên khi đó biểu thức trong dấu ngoặc của phương trình (2.117) và (2.118) sẽ bằng “0”, nghĩa là:

$$\left(\Delta_R H_T^p \right)_t = \left(\Delta_R H_T^\circ \right)_t \quad (2.119)$$

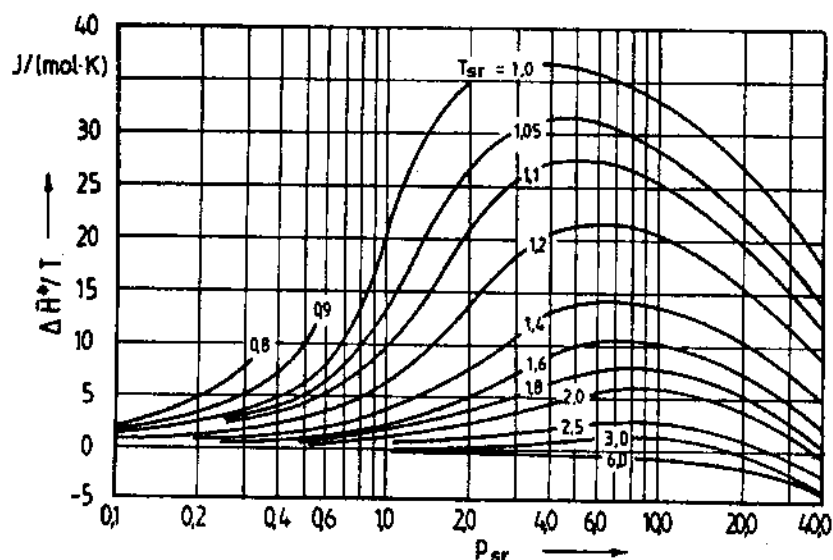
Với các chất lỏng và chất khí, sự phụ thuộc của enthalpie vào áp suất cũng rất nhỏ và có thể bỏ qua.

Dưới áp suất cao, do sự sai lệch với tính chất của trạng thái khí lý tưởng, cho nên phải chú ý đến đại lượng trong dấu ngoặc của phương trình (2.117). Việc tính chênh lệch giữa

enthalpie H_T^o của một chất khí dưới áp suất $p = 1,01325 \text{ bar}$ và $\bar{H}_T^p$ dưới áp suất, đối với một nhiệt độ T nào đó dựa trên biểu thức sau:

$$\frac{\bar{H}_T^o - \bar{H}_T^p}{T} = \frac{\Delta \bar{H}^*}{T} = R \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T_{sr}} \right)_p \quad (2.120)$$

Trong biểu thức (2.120): f là hệ số Fugat của khí ở nhiệt độ T và áp suất p , $T_{sr} = T/T_{th}$ là nhiệt độ suy rộng của hệ. Vế phải của biểu thức (2.120) sẽ tính được khi từ đồ thị hình 2.3 cũng như là đồ thị hình 2.4 dưới một áp suất nhất định, rút ra những cặp giá trị f và T_{sr} , rồi xây dựng quan hệ $\log f$ như là hàm số của $\log T_{sr}$, các hệ số góc của các đường cong thu được ở một nhiệt độ suy rộng đem nhân với hằng số khí R ta có $\Delta \bar{H}^*/T$. Phần lớn $\Delta \bar{H}^*/T$ được mô tả trên đồ thị như là hàm số của áp suất suy rộng $p_{sr} = p/p_{th}$ đối với những nhiệt độ suy rộng $T_{sr} = T/T_{th}$ (hình 2.8), tương tự như hệ số nén và hệ số Fugat. Người ta cũng lập bảng các giá trị đó.



Hình 2.8. Phụ thuộc vào áp suất suy rộng p_{sr} cho một số nhiệt độ suy rộng T_{sr} .

Ví dụ 2.12:

Tính enthalpie của 1 mol CO_2 ở $p = 100 \text{ bar}$ và $T = 100^\circ\text{C}$.

Tra bảng 2.2 và nội suy tuyến tính được:

$$(\bar{H}_{373,15}^o - \bar{H}_o^o) = 12317,6 \text{ J/mol}$$

$$T_{th} = 304,2 \text{ K}; p_{th} = 73,87 \text{ bar}$$

$$T_{sr} = 373,15/304,2 = 1,227; p_{sr} = 100/73,87 = 1,354$$

Từ đồ thị hình 2.8 có:

$$\frac{\Delta \bar{H}^*}{T} = (\bar{H}_T^o - \bar{H}_T^p) / T = (\bar{H}_{373,15K}^o - \bar{H}_{373,15K}^{100\text{bar}}) / 373,15 = 8,37 \text{ J} / \text{mol.K}$$

Như vậy:

$$\bar{H}_{373,15K}^{100\text{bar}} = \bar{H}_{373,15K}^o - 8,37.373,15 = \bar{H}_{373,15K}^o - 3123,3 = \bar{H}_o^o + 12317,6 - 3123,3 \text{ J} / \text{mol}$$

và
$$\bar{H}_{373,15}^{100\text{bar}} - \bar{H}_o^o = 9194,3 \text{ J} / \text{mol}$$

III. ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC, CƠ SỞ CỦA TÍNH TOÁN KỸ THUẬT PHẢN ỨNG

3.1. Mở đầu

Nhiệt động hoá học cho ta biết trong một điều kiện nhất định nào đó một chất phản ứng có thể chuyển hóa tối đa được bao nhiêu phần trăm hay nói cách khác hiệu suất tối đa của quá trình có thể đạt được là bao nhiêu, mà không cho ta một thông tin nào về vận tốc của phản ứng cũng như sự phụ thuộc của nó vào các yếu tố công nghệ như nhiệt độ, áp suất, nồng độ các cấu tử

Giải quyết những vấn đề về vận tốc quá trình đã nêu ở trên là nhiệm vụ của lĩnh vực học thuật *động học phản ứng hoá học*.

Động hoá học, hay còn gọi là mikrokintetic cho ta qui luật thời gian của tiến trình phản ứng hoá học, không hề kể đến ảnh hưởng của các quá trình vật lý: vận tải chất, năng lượng xảy ra kèm theo trong quá trình. Khi không tìm được biểu thức động học chính xác để mô tả vận tốc quá trình, người ta dùng những mô tả gần đúng, khi đó nhiệm vụ của chúng ta là xem xét tính có thể của các đơn giản hoá đã được sử dụng, và khả năng áp dụng các mô tả đơn giản đó cho các miền nồng độ, nhiệt độ khác nhau trong mô tả hệ.

Vấn đề cơ chế phản ứng đối với tính toán và thiết kế thiết bị phản ứng không phải là then chốt, cho nên trong tính toán có thể sử dụng những biểu thức động học hình thức - Các biểu thức động học đó có thể được sử dụng trong mọi tính toán, thiết kế thiết bị phản ứng trong công nghiệp hoá học.

3.2. Phương trình động học, bậc phản ứng của những phản ứng đồng thể

Định nghĩa 1: Vận tốc phản ứng hoá học được tính bằng thay đổi số mol của một trong các chất tham gia phản ứng hay sản phẩm tạo thành trong một đơn vị thời gian và trong một đơn vị thể tích vùng phản ứng; tính tương ứng với hệ số của cấu tử đó trong phương trình tỷ lệ lượng hoá học.

Chẳng hạn có phản ứng:



Hoặc tổng quát hơn:

$$v_A A + v_B B = v_C C + v_D D \quad (2.122)$$

Ta có vận tốc phản ứng r :

$$r = \frac{\Delta n_A}{V \cdot |v_A|} = \frac{\Delta n_B}{V \cdot |v_B|} = \frac{\Delta n_C}{V \cdot |v_C|} = \frac{\Delta n_D}{V \cdot |v_D|}$$

trong đó: $\Delta n_A, \Delta n_B, \Delta n_C, \Delta n_D$ là thay đổi số mol của các cấu tử A, B, C, D tương ứng; V là thể tích vùng phản ứng.

Định nghĩa 2: Vận tốc biến đổi chất của một cấu tử trong hệ phản ứng hoá học là tổng lượng chất đó hình thành hay tiêu hao thông qua tất cả các phản ứng hoá học xảy ra trong hệ, trong một đơn vị thời gian (và trong một đơn vị thể tích vùng phản ứng).

Thông thường, vận tốc phản ứng hóa học tính với một đại lượng đặc trưng nào đó của hệ. Chẳng hạn, với các hệ đồng thể, vận tốc phản ứng hoá học thường tính cho 1 đơn vị thể tích, với hệ dị thể, thường tính đối với 1 đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc giữa các pha hay tính trên 1 đơn vị khối lượng pha phản tán.

Trường hợp chỉ có 1 phản ứng hóa học xảy ra trong hệ, ta có:

a. Với hệ đồng thể:

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{V dt} \quad [\text{mol/ thể tích} \cdot \text{thời gian}] \quad (2.123)$$

hoặc cũng có thể:

$$r_m = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{m dt} \quad [\text{mol/khối lượng hỗn hợp phản ứng} \cdot \text{thời gian}] \quad (2.124)$$

b. Với các hệ dị thể:

- Phản ứng giữa một pha khí và pha rắn :

$$r_s = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{A dt} \quad [\text{mol/bề mặt} \cdot \text{thời gian}] \quad (2.125)$$

$$r_m = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{m_s dt} \quad [\text{mol/khối lượng chất rắn} \cdot \text{thời gian}] \quad (2.126)$$

- Các phản ứng xúc tác dị thể:

$$r_m = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{m_{kxt} \cdot dt} \quad [\text{mol/khối lượng xúc tác} \cdot \text{thời gian}] \quad (2.127)$$

Cũng phải nhận thấy rằng ở trong tất cả các trường hợp đã nêu trên, độ lớn của các đại lượng dùng để tính vận tốc phản ứng sẽ thay đổi trong suốt quá trình chuyển hoá hoá học. Chẳng hạn với những phản ứng đồng thể pha khí, thể tích của hệ có thể thay đổi rất ghê gớm - và rõ ràng, nếu gọi U_A là độ chuyển hoá của cấu tử A và với hệ chỉ có 1 phản ứng thì:

$$V = V_0(1 + \alpha_A U_A) \quad (2.128)$$

α_A là hệ số thay đổi thể tích tương đối khi chuyển hoá hoàn toàn cấu tử A, (như là cấu tử chìa khoá):

$$\alpha_A = \frac{V_{U_A=1} - V_0}{V_0} \quad (2.129)$$

Nếu như trong hệ xảy ra đồng thời nhiều phản ứng hoá học, thì hiệu ứng thể tích sẽ do tất cả các phản ứng gây nên và ta phải cộng chúng lại.

Bề mặt tiếp xúc giữa các pha, khối lượng pha rắn trong các phản ứng dị thể cũng giảm dần, cho đến hết hoàn toàn.

Những sự thay đổi độ lớn của các đại lượng dùng tính vận tốc phản ứng, phải được chú ý và tính đến bằng những phương pháp thích hợp khi xây dựng mô tả động học của các phản ứng hoá học.

Vận tốc phản ứng hoá học r trong một hệ đồng thể, phụ thuộc vào nhiệt độ vào nồng độ hay hoạt độ của các chất có mặt trong hệ (các chất phản ứng, chất xúc tác, chất khơi mào, chất kìm hãm và kể cả các chất trơ, và chúng sẽ làm thay đổi chẳng hạn áp suất chung của hệ khí, thay đổi độ nhớt của hệ lỏng....).

Sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ các chất như đã biết, tuân theo định luật tác dụng khối lượng :

$$r = k \cdot \prod_i C_i^{n_i} \quad (2.130)$$

Biểu thức (2.130) gọi là quy luật thời gian hay gọi là phương trình động học của phản ứng hoá học.

Các số mũ n_i là bậc của phản ứng đối với cấu tử thứ i . Bậc chung của phản ứng là tổng của tất cả các bậc của mọi cấu tử trong hệ.

$$n = \sum n_i \quad (2.131)$$

Trong biểu thức (2.131) đại lượng k có thứ nguyên $(\text{nồng độ})^{n-1}/[\text{thời gian}]$ được gọi là hằng số vận tốc phản ứng hoá học hay còn gọi là hằng số vận tốc.

Về nguyên tắc, phương trình tốc độ (hay phương trình động học) của một phản ứng hóa học, chừng mực nào đó phải phản ánh được cơ chế của phản ứng. Nhưng điều đó không phải lúc nào cũng đạt được vì có khi có những phản ứng rất phức tạp, nhưng phương trình động học lại khá đơn giản. Với các phản ứng đơn giản (trong hệ chỉ xảy ra 1 phản ứng hoá

học duy nhất) thì chỉ có thể là phản ứng bậc 1, bậc 2 hay bậc 3 tương ứng với cơ chế đơn phân tử, lưỡng phân tử và 3 phân tử. Điều đó lại không có nghĩa là mọi phản ứng bậc 1 có cơ chế đơn phân tử, phản ứng bậc 2 có cơ chế lưỡng phân tử,... Tương ứng với khái niệm cơ chế đơn phân tử, lưỡng phân tử,... ta có khái niệm phân tử số. Phân tử số chỉ có nghĩa trong hệ một phản ứng hóa học, nó cho biết số phân tử tham gia vào giai đoạn cơ bản của phản ứng (nghĩa là tham gia vào va chạm có hiệu quả để sinh ra chất mới). Trong khi đó phương trình hoá học hay phương trình tỉ lượng hoá học là kết quả của sự gộp một cách tổng thể của nhiều giai đoạn trung gian. Phân tử số và hệ số tỉ lượng là hai khái niệm cần phải phân biệt nhau. Trong những phản ứng có nhiều giai đoạn, bậc phản ứng thậm chí cũng có thể lớn hơn 3 hay cũng có thể là những phân số chẳng hạn $1/2$ hay $3/2$. Nếu như vận tốc phản ứng không hề phụ thuộc nồng độ chất phản ứng ta nói đó là phản ứng bậc 0. Cũng có trường hợp vận tốc phản ứng lại phụ thuộc vào nồng độ sản phẩm tạo thành với bậc $n_p > 0$, ta nói đó là những phản ứng tự xúc tác. Với những phản ứng hoá học dị thể người ta sử dụng khái niệm vận tốc phản ứng hiệu dụng r_{eff} phụ thuộc chẳng những vào nồng độ các chất phản ứng mà còn phụ thuộc vào độ lớn của bề mặt tiếp xúc giữa các pha và do đó vào cấu trúc xốp, vào khả năng phản ứng của các vật thể rắn và vận tốc trao đổi chất giữa các pha trong hệ phản ứng.

Vận tốc của mọi phản ứng hoá học phụ thuộc nhiệt độ theo phương trình Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (2.132)$$

trong đó k_0 : là yếu tố va chạm, thực chất là hằng số vận tốc phản ứng khi nhiệt độ của hệ khi $T^0 \rightarrow \infty$;

ΔE : là năng lượng hoạt hoá của phản ứng, độ lớn khoảng chừng $20 \div 420$ kJ/mol.

Theo phương trình (2.132), như vậy khi nhiệt độ của hệ tăng lên 10°C thì vận tốc phản ứng tăng khoảng 2-3 lần. Trong một thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng, nồng độ các chất và nhiệt độ tại mọi điểm trong không gian phản ứng như nhau, biến duy nhất còn lại là thời gian, nghĩa là thay đổi số mol trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích bằng vận tốc phản ứng:

$$v_i r = R_i = \frac{1}{V_R} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.133)$$

Nếu như phản ứng xảy ra trong pha lỏng và thể tích khối phản ứng là không đổi thì:

$$v_i r = R_i = \frac{dn_i}{V_R dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad (2.134)$$

Biểu thức (2.134) chính là định nghĩa vận tốc phản ứng trong hoá lý.

Thế nhưng để tính toán thiết bị phản ứng hoá học, nghĩa là với mục đích tính toán công nghệ, đặc biệt cho các quá trình liên tục, ổn định, khi đó nồng độ của các chất không

phụ thuộc thời gian và do đó biểu thức (2.134) không đại diện cho vận tốc phản ứng được mà nó chỉ là quy luật thời gian của nồng độ các cấu tử trong một thiết bị làm việc gián đoạn. Nếu như ta có một thiết bị kiểu dòng liên tục, các chất phản ứng luôn đi vào một đầu ống và đầu kia là sản phẩm phản ứng và các chất phản ứng còn lại. Ta xét một phân tố thể tích dV_R của thiết bị:

Gọi n_i là số mol của dòng cấu tử thứ i thì thay đổi số mol dn_i trong phạm vi phân tố thể tích dV_R bằng vận tốc phản ứng hoá học trong phân tố thể tích đó, nghĩa là:

$$v_i \tau = R_i = \frac{dn_i}{dV_R} = \frac{dn_i}{q dz} \quad (2.135)$$

trong đó q là tiết diện ngang của dòng chảy hay tiết diện của ống phản ứng.

Loại thiết bị phản ứng kiểu ống như thế này rất phổ biến trong công nghiệp, còn trong phòng thí nghiệm chủ yếu chỉ dùng để tiến hành các phản ứng giữa các chất khí.

Tính toán lý thuyết vận tốc phản ứng hoá học cho đến nay vẫn là một vấn đề nan giải, chỉ thu được kết quả mỹ mãn và có thể vận dụng được trong thực tiễn với những trường hợp đơn giản. Cho nên trong giáo trình này các biểu thức động học cũng là sử dụng kết quả của các tài liệu đã có, và vận dụng chúng trong thực tiễn tính toán, thiết kế thiết bị phản ứng hoá học thông qua thực nghiệm xác định hằng số vận tốc phản ứng và năng lượng hoạt hoá của quá trình.

Để thiết lập mô tả động học (hay còn gọi là phương trình vận tốc) của phản ứng hoá học, về nguyên tắc phải tiến hành nghiên cứu thực nghiệm phản ứng đó trong những điều kiện đơn giản nhất, nhưng đủ sát với các điều kiện công nghệ trong thực tiễn, chẳng hạn với vận tốc dòng, phân bố nhiệt độ... tương tự như trong thiết bị phản ứng công nghiệp. Ngược lại sẽ dẫn đến những hiểu biết không đúng về hệ phản ứng, và do đó kết quả của thực nghiệm sẽ không phản ánh được ảnh hưởng thực sự của các yếu tố công nghệ riêng biệt lên tiến trình của quá trình và do đó phương trình động học thu được cũng không thể là cơ sở để tính toán chuyển quy mô từ phòng thí nghiệm ra sản xuất công nghiệp.

Tuy vậy, nghiên cứu ở phòng thí nghiệm điều kiện đẳng nhiệt của phản ứng phải được đảm bảo một cách có thể nhất. Trong thực tế thí nghiệm thường dùng các bình khuấy hoặc với hệ các chất khí dùng các thiết bị phản ứng kiểu ống.

Trong điều kiện đẳng nhiệt, thiết bị phản ứng kiểu khuấy, nếu ta có:

$$n_i = C_i \cdot V_R$$

thì:

$$v_i \tau = R_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V_R} \frac{dV_R}{dt} \quad (2.136)$$

hoặc:

Vì: $V_R \cdot \rho = V_R^0 \cdot \rho^0$ cho nên:

$$\begin{cases} \rho \cdot dV_R + V_R d\rho = 0 \\ \rho \cdot dV_R = -V_R d\rho \end{cases} \quad (2.137)$$

suy ra:

$$v_i \cdot r = R_i = \frac{dC_i}{dt} - \frac{C_i}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad (2.137)$$

Nếu như phản ứng không thay đổi thể tích, nghĩa là $dV_R/dt = d\rho/dt = 0$ thì phương trình (2.136) hoặc (2.137) sẽ trở về phương trình (2.134). Phương trình được sử dụng cho phần lớn các quá trình phản ứng giữa các chất lỏng với nhau và xem như sự thay đổi thể tích khối phản ứng thông qua phản ứng hoá học là không đáng kể.

Với những phản ứng không thay đổi thể tích, chẳng hạn phản ứng không thuận nghịch:



Ta có phương trình động học:

$$r = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \quad (2.139)$$

Nếu như nồng độ của chẳng hạn cấu tử B rất lớn, làm cho trong quá trình phản ứng nồng độ đó thay đổi không đáng kể (đây là trường hợp của phản ứng thủy phân, một số phản ứng hydrat hoá, phản ứng hydro cracking,...) người ta gộp đại lượng $C_B^{n_B}$ vào hằng số vận tốc phản ứng, và như vậy ta có:

$$r = k \cdot C_A^{n_A} \quad (2.140)$$

Nếu như phản ứng là bậc 1 thì:

$$r = k \cdot c_A \quad (2.141)$$

Và thay vào phương trình (2.136) ta thu được:

$$\frac{dC_A}{dt} = kv_A \cdot C_A = -k|v_A| \cdot C_A \quad (2.142)$$

Nếu điều kiện biên là:

ở thời điểm bắt đầu phản ứng $t = 0$, $C_A = C_A^0$, tích phân phương trình (2.15) ta được:

$$\ln \frac{C_A}{C_A^0} = -k|v_A| \cdot t \quad (2.143)$$

Với phản ứng bậc n thì quy luật thời gian hay phương trình động học của quá trình sẽ là:

$$r = k \cdot C_A^n \quad (2.144)$$

Và:
$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot |v_A| \cdot C_A^n \quad (2.145)$$

$$\frac{dC_A}{C_A^n} = -k \cdot |v_A| \cdot dt \quad (2.146)$$

Với điều kiện biên như trên, tích phân phương trình (2.146) ta có:

$$\frac{C_A^{1-n} - (C_A^0)^{1-n}}{1-n} = k \cdot |v_A| \cdot t \quad ; \quad n \neq 1 \quad (2.147)$$

Bảng 2.4 sau đây ghi lại một số phương trình động học của các phản ứng đơn giản và biểu thức tính nồng độ của một cấu tử A nào đó phụ thuộc vào thời gian. Trong bảng cũng cho ta cả biểu thức tính hằng số vận tốc phản ứng khi biết nồng độ các cấu tử và thời gian phản ứng. Như vậy nhờ các biểu thức trong bảng đó, chúng ta có thể tính được thành phần của hỗn hợp phản ứng, giá trị bằng số của hằng số vận tốc khi biết được bậc phản ứng và thành phần hỗn hợp ban đầu.

Bảng 2-4: Mô tả động học của một số phản ứng đơn giản thường gặp

Phản ứng	$r =$	$c_A/c_A^0 =$	$k =$
1) $ v_A A + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A$	$\exp(-k v_A t)$	$\ln(c_A^0/c_A)/ v_A t$
2) $ v_A A + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A^n, n \neq 1$	$[1 + (n-1)(c_A^0)^{n-1}k v_A t]^{1/(1-n)}$	$\{(c_A^0)^{1-n} - (c_A^0)^{1-n}\}/[(n-1) v_A t]$
3) $ v_A A + \dots \rightarrow \dots$	k (bậc 0)	$1 - \frac{k v_A t}{c_A}$	$(c_A^0 - c_A)/ v_A t$
4) $ v_A A + v_B B + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A c_B, c_A \neq c_B$	$\frac{(c_B^0 v_A - c_A^0 v_B) \exp[(c_A^0 v_B - c_B^0 v_A)kt]}{c_B^0 v_A - c_A^0 v_B \exp[(c_A^0 v_B - c_B^0 v_A)kt]}$	$\frac{1}{ v_B - \frac{c_B^0 v_A }{c_A^0 v_B }} \ln \frac{c_B^0 v_A (c_A/c_A^0)}{c_B^0 v_A - (c_A^0 - c_A) v_B }$
5) $ v_A A + v_B B + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A^2 c_B, c_A \neq c_B$	Không có biểu thức tường minh	$\frac{1}{ v_B - \frac{c_B^0 v_A }{c_A^0 v_B }} \left[\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^0} + \frac{ v_B }{c_A^0 v_B - c_B^0 v_A } \ln \frac{c_B^0 v_A - (c_A^0 - c_A) v_B }{c_B^0 v_A (c_A/c_A^0)} \right]$
6) $A + B + C + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A c_B c_C$	Không có biểu thức tường minh	$\ln \left[\left(\frac{c_A}{c_A^0} \right)^{c_B^0 - c_C^0} \left(\frac{c_B}{c_B^0} \right)^{c_C^0 - c_A^0} \left(\frac{c_C}{c_C^0} \right)^{c_A^0 - c_B^0} \right] \frac{1}{ v_A^0 - c_B^0 (c_B^0 - c_C^0)(c_C^0 - c_A^0)}$
7) $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$	$k_1 c_A - k_2 c_B$ $= k_1 \left(c_A - \frac{c_B}{K_c} \right)$	$1 - \frac{K_c c_A^0 - c_B^0}{c_A^0(1 - K_c)} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{k_1 t(1 + K_c)}{K_c} \right) \right\}$	$k_1 = \frac{K_c}{t(1 + K_c)} \ln \frac{K_c c_A^0 - c_B^0}{c_A(1 + K_c) - c_A^0 - c_B^0}$

3.3. Động học của các phản ứng phức tạp

Nếu như trong hệ xảy ra đồng thời nhiều phản ứng hoá học

$$\sum_{i=1}^N \nu_{ji} \cdot A_i = 0 ; \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (2.148)$$

Nghĩa là có M phản ứng hoá học đồng thời xảy ra giữa N cấu tử thì như đã trình bày ở phần trên, vận tốc một phản ứng thành phần thứ j được định nghĩa:

$$r_j = \frac{1}{\nu_{ij}} \frac{1}{V_R} \left(\frac{dn_i}{dt} \right)_j \quad (2.149)$$

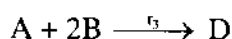
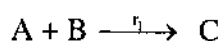
Hay nói một cách khác: vận tốc phản ứng thành phần thứ j trong một hệ phản ứng hoá học phức tạp là số đương lượng cấu tử thứ i nào đó bị thay đổi thông qua phản ứng thứ j đó. Đại lượng này không thể đo được trực tiếp nhưng trong thực tế tính toán nó lại là một đại lượng quan trọng.

Trong một hệ thống phản ứng, các đại lượng đo được chỉ là số mol cấu tử thứ i (A_i) được chuyển hoá thông qua tất cả các phản ứng trong hệ (đĩ nhiên trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích) và gọi là vận tốc biến đổi chất:

$$R_i = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \cdot r_j \quad (2.150)$$

trong (2.150), r_j là vận tốc các phản ứng độc lập về động học trong hệ.

Chẳng hạn có các phản ứng:



Ta có:

$$R_A = -r_1 - r_3$$

$$R_B = -r_1 - r_2 - 2r_3$$

$$R_C = r_1 - r_2$$

Như đã định nghĩa R_i , ($i = A, B, C$) là vận tốc biến đổi chất của các cấu tử tương ứng. Cũng phải nói thêm rằng, ở đây ta thừa nhận giả thiết: sự phụ thuộc về tỷ lượng hoá học và phụ thuộc động học là đồng nhất. Dĩ nhiên giả thiết này không phải lúc nào cũng đúng, vì phản ứng phụ thuộc về tỷ lượng hoá học có thể xảy ra theo nhiều cơ chế khác nhau và do đó có khi lại là độc lập về động học. Ví dụ điển hình cho trường hợp này là các phản ứng thuận nghịch (rõ ràng ở các phản ứng này về tỷ lượng hoá học là phụ thuộc nhau, nhưng về động học lại là độc lập).

Nhìn chung trong hệ (2.150) chắc chắn có k ($k < M$) phản ứng độc lập:

$$\sum_{i=1}^N v_{ji} \cdot A_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (2.151)$$

Tương ứng với k phương trình độc lập, ta chọn k cấu tử chìa khoá-có vận tốc biến đổi chất tương ứng là :

$$R_i = \sum_{j=1}^k v_{ij} r_j \quad (j = 1, 2, \dots, k) \quad (2.152)$$

Các vận tốc biến đổi chất R_k có thể xác định được bằng thực nghiệm và từ kết quả thực nghiệm ta tính được vận tốc của các phản ứng độc lập r_j như là những hàm số của nồng độ của các cấu tử, nhiệt độ, xúc tác

Thật vậy, ta viết lại phương trình (2.152) ở dạng ma trận:

$$[R_k] = [r_k][v_{kk}] \quad (2.153)$$

trong đó:

$$[R_k] = [R_1, R_2, \dots, R_k]$$

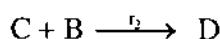
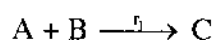
$$[r_k] = [r_1, r_2, \dots, r_k]$$

$$[v_{kk}] = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1k} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{k1} & v_{k2} & \dots & v_{kk} \end{bmatrix}$$

Dem nhân phải phương trình (2.153) với ma trận nghịch đảo $(v_{kk})^{-1}$ ta thu được biểu thức tổng quát để tính toán vận tốc của các phản ứng thành phần trong một hệ phản ứng phức tạp khi đo được trực tiếp vận tốc biến đổi chất của các cấu tử chìa khoá:

$$[r_k] = [R_k][v_{kk}]^{-1} \quad (2.154)$$

Chẳng hạn từ ví dụ trên, rõ ràng phản ứng thứ 3 là tổ hợp tuyến tính của hai phản ứng trên và do đó hệ phản ứng có thể viết gọn là :



Ta có:

$$(v_{kk}) = \begin{pmatrix} -1 & +1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\text{Suy ra : } (v_{kk})^{-1} = \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

và theo (2.152) thì :

$$R_A = -r_1$$

$$R_C = r_1 - r_2$$

Thay vào 2.154 ta thu được:

$$\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix} = (R_A \ R_C) \begin{pmatrix} -1 & +1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Do đó:

$$r_1 = -R_A$$

$$r_2 = -R_A - R_C$$

Đó cũng chính là phương pháp xác định vận tốc của các phản ứng độc lập trong một hệ phản ứng phức tạp nhờ thực nghiệm xác định vận tốc biến đổi chất của các cấu tử chìa khoá.

Vận tốc biến đổi chất của các cấu tử khác cũng được xác định bằng phương pháp tính toán, điều đó cho phép ta tiết kiệm được rất nhiều thời gian làm thực nghiệm. Chẳng hạn ngoài k cấu tử chìa khoá trong hệ còn g cấu tử khác ($g = k + 1, k + 2, \dots, N$).

$$[R_g] = [r_k][v_{kg}] \quad (g = k + 1, k + 2, \dots, N) \quad (2.155)$$

$$[R_g] = [R_{k+1}, R_{k+2}, \dots, R_n]$$

$$v_{kg} = \begin{bmatrix} v_{1,k+1} & v_{1,k+2} & \dots & v_{1,n} \\ v_{2,k+1} & v_{2,k+2} & \dots & v_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{k,k+1} & v_{k,k+2} & \dots & v_{k,n} \end{bmatrix}$$

Thay (r_k) từ phương trình (2.154) vào (2.155) ta có:

$$[R_g] = [R_k][v_{kg}]^{-1}[v_{kg}] = [R_k][\alpha_{kg}] \quad (2.156)$$

Mã trận (α_{kg}) có k dòng và g cột ($g = n-k$) và phương trình (2.29) có thể viết ở dạng sau:

$$R_g = \sum_{i=1}^k \alpha_{gi} R_i \quad (g = k+1, \dots, n) \quad (2.157)$$

3.4. Phương pháp thực nghiệm xác định phương trình động học của phản ứng hoá học

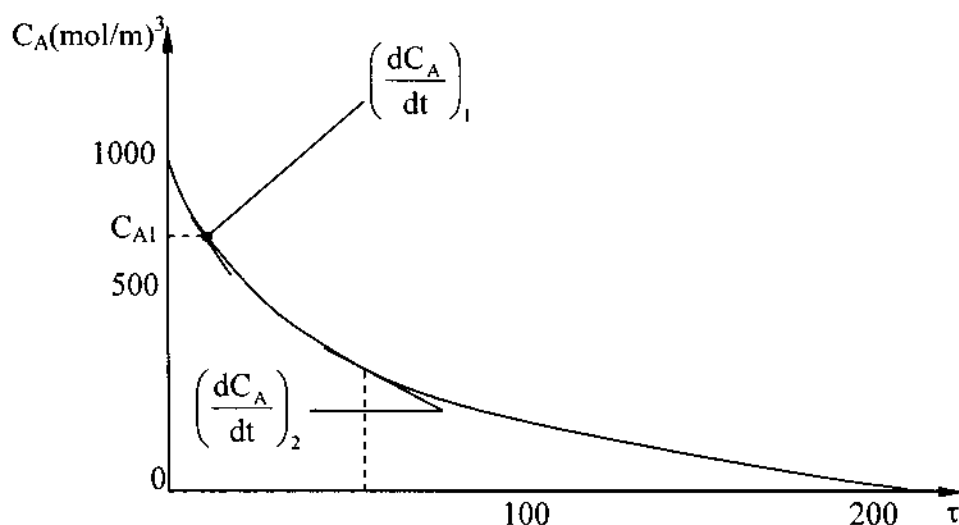
Một nhiệm vụ hết sức quan trọng trong nghiên cứu và tính toán thiết bị phản ứng hoá học là thiết lập phương trình tốc độ của quá trình hoá học, nghĩa là một mặt phải xây dựng phương trình, đồng thời phải xác định được các trị số bằng số của hằng số vận tốc phản ứng và bậc của phản ứng. Các phép xác định đó được tiến hành bằng cách đo liên tục sự phụ thuộc của nồng độ các chất phản ứng theo thời gian. Trong hoá học, đó là phép phân tích

các mẫu hỗn hợp phản ứng sau những thời gian tiến hành quá trình nhất định. Bằng phương pháp phân tích mẫu, tốn rất nhiều thời gian, mặt khác phản ứng vẫn có thể xảy ra tiếp tục khi mẫu đã mang ra khỏi không gian phản ứng, do đó không thể tránh được những sai số nhất định. Để khắc phục được nhược điểm này người ta xác định những thay đổi các đặc trưng của hệ thống qua phản ứng hoá học một cách trực tiếp bằng các phương pháp vật lý. Chẳng hạn đo sự thay đổi thể tích hỗn hợp phản ứng trong điều kiện đẳng áp, đo sự thay đổi về các tính chất quang học hoặc xác định sự thay đổi tính dẫn điện hay các đặc tính quang phổ của hỗn hợp qua tiến trình của phản ứng hoá học.

3.4.1. Xác định bậc phản ứng và hằng số vận tốc phản ứng

Có hai phương pháp tiến hành thực nghiệm và tính toán các đại lượng trên là phương pháp vi phân và phương pháp tích phân.

Bằng phương pháp vi phân người ta tiến hành thực nghiệm ở một nhiệt độ nào đó và xác định sự thay đổi nồng độ của một cấu tử phản ứng theo thời gian rồi xây dựng đồ thị $C_A - \tau$ (hình 2.9).



Hình 2.9. Thực nghiệm về sự phụ thuộc nồng độ cấu tử A vào thời gian phản ứng τ .

Chẳng hạn vận tốc phản ứng phụ thuộc bậc n vào nồng độ cấu tử A nghĩa là phương trình có dạng (2.145)

$$\left| \frac{dC_A}{dt} \right| = |v_A| \cdot k \cdot C_A^n$$

Đem logarit hoá hai vế của phương trình này ta có:

$$\log \left(\left| \frac{dC_A}{dt} \right| \right) = \log(k \cdot |v_A|) + n \cdot \log C_A \quad (2.157)$$

Rõ ràng $(dC_A/dt)_1$ (tại điểm 1) bằng tang của góc nghiêng tiếp tuyến với đường cong tại điểm đó, tương ứng với nồng độ C_{A1} . Ta xây dựng tiếp đồ thị $\log \left(\frac{dC_A}{dt} \right)$ là hàm của $\log C_A$ [phương trình (2.157)] ta sẽ thu được đồ thị là một đường thẳng trong đó góc nghiêng của đường thẳng là bậc phản ứng n và đoạn cắt trục tung chính là $\log(k|v_A|)$. Cũng có thể tiến hành không phải là một thí nghiệm duy nhất mặc dù như đã biết, với một thực nghiệm, đã có thể xác lập được phương trình động học, nghĩa là tính được bậc phản ứng và hằng số vận tốc của phản ứng. Khi đó người ta tiến hành một số thí nghiệm với những nồng độ ban đầu trong mỗi thí nghiệm là khác nhau đều được tính rất chính xác, do đó miền biến thiên của nồng độ C_A về nguyên tắc được mở rộng hơn.

Trường hợp vận tốc phản ứng phụ thuộc vào nồng độ của nhiều cấu tử ta làm thí nghiệm với lượng dư rất lớn các cấu tử còn lại và trong thực tế vận tốc phản ứng chỉ phụ thuộc vào nồng độ của các cấu tử được đưa vào với lượng ít đó mà thôi. Bậc của phản ứng là bậc đối với chính cấu tử đó.

Bằng phương pháp tích phân, người ta chọn trước một phương trình động học nào đó và giả thiết rằng phản ứng có bậc n nào đó tương ứng (bảng 2.4). Từ các cặp số liệu thực nghiệm nồng độ cấu tử A-thời gian tương ứng với các bậc phản ứng đã giả thiết ta tính được hằng số vận tốc. Với bậc phản ứng đã giả thiết nào trị số của hằng số vận tốc tính được không quá sai lệch nhau tương ứng với từng cặp số liệu thực nghiệm, thì bậc phản ứng đã giả thiết là chấp nhận.

Ví dụ 2.13: Đem phân huỷ dioxan ở 504°C , thu được kết quả thực nghiệm như sau (cột 1 và 2 bảng 2.5) ta giả thiết phản ứng có bậc 1 hay bậc 3/2, 2 tương ứng theo phương trình 1 hoặc 2 (bảng 2.4) đồng thời tính toán được hằng số vận tốc tương ứng ghi vào cột 3,4,5 của bảng 2.5 tương ứng với bậc 1,3/2 và 2.

Bảng 2.5: Xác định bậc phản ứng và hằng số vận tốc phản ứng phân huỷ dioxan ở 504°C

Thời gian (s)	Nồng độ C (mol/l)	Hằng số vận tốc phản ứng k tính được		
		bậc 1[s ⁻¹]	bậc 3/2 [s ⁻¹ mol ^{-1/2}] ^{1/2}]	bậc 2 [s ⁻¹ mol ⁻¹]
0	$8,46 \cdot 10^{-3}$	--	--	--
240	$7,20 \cdot 10^{-3}$	$6,71 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$8,62 \cdot 10^{-2}$
660	$5,55 \cdot 10^{-3}$	$6,20 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$9,83 \cdot 10^{-2}$
1200	$4,04 \cdot 10^{-3}$	$5,80 \cdot 10^{-4}$	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$1,242 \cdot 10^{-2}$
1800	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$4,68 \cdot 10^{-4}$	$7,90 \cdot 10^{-3}$	$1,337 \cdot 10^{-1}$
2400	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$3,92 \cdot 10^{-4}$	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$1,446 \cdot 10^{-1}$

Từ bảng 2.5 thấy rõ ràng, với bậc $n = 3/2$ các giá trị của hằng số vận tốc tính được nằm trong phạm vi sai số chấp nhận được, điều đó cũng có nghĩa là phản ứng phân huỷ dioxan ở 504°C có bậc $n = 3/2$.

Bằng phương pháp tích phân người ta còn sử dụng trong tính toán hằng số vận tốc một đại lượng gọi là thời gian bán huỷ, tức là khoảng thời gian cần thiết để nồng độ ban đầu của chất phản ứng giảm đi một nửa, nghĩa là:

$$C_A = \frac{C_A^0}{2}.$$

Với phản ứng bậc 1, từ phương trình (2.145) ta đã có:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k|v_A|C_A$$

$$\ln \frac{C_A}{C_A^0} = -k|v_A|t$$

Như vậy:

$$\ln \frac{1}{2} = -k|v_A|t_{\frac{1}{2}} \quad (2.158)$$

Với $|v_A| = 1$ thì:

$$\frac{\ln 2}{k} = t_{\frac{1}{2}} \quad (2.158 \text{ a})$$

Tương tự như vậy với phản ứng bậc n ($|v_A| = 1$)

$$\frac{C_A^{1-n} - (C_A^0)^{1-n}}{n-1} = kt \quad (2.159)$$

$$\frac{\left(\frac{C_A^0}{2}\right)^{1-n} - (C_A^0)^{1-n}}{n-1} = kt_{\frac{1}{2}}$$

suy ra:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} (C_A^0)^{1-n} \quad (2.160)$$

Với phương pháp thời gian bán huỷ nếu như ta làm 2 thí nghiệm với nồng độ ban đầu C_A^0 khác nhau mà cũng thu được giá trị thời gian bán huỷ $t_{1/2}$ như nhau thì phản ứng có bậc 1 và hằng số vận tốc của nó tính theo phương trình 2.158a. Với phản ứng bậc n theo

phương trình 2.160 thời gian bán huỷ $t_{1/2}$ tỷ lệ với lũy thừa bậc $(1-n)$ của cùng nồng độ ban đầu nghĩa là:

$$\frac{\left(\frac{t_1}{2}\right)_I}{\left(\frac{t_1}{2}\right)_{II}} = \left(\frac{C_{A,I}^0}{C_{A,II}^0}\right)^{1-n} \quad (2.161)$$

và theo phương trình (2.161) bậc phản ứng là:

$$n = 1 - \frac{\log \left[\frac{\left(\frac{t_1}{2}\right)_I}{\left(\frac{t_1}{2}\right)_{II}} \right]}{\log \left[\frac{C_{A,I}^0}{C_{A,II}^0} \right]} \quad (2.162)$$

Nếu ta đem logarit hóa 2 vế của phương trình (2.160) ta có:

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log \left[\frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot (n-1)} \right] + (1-n) \log C_A^0 \quad (2.163)$$

Xây dựng đồ thị $\log t_{1/2}$ là một hàm của $\log C_A$ ta thu được đồ thị là một đường thẳng có hệ số góc là $(1-n)$ và đoạn cắt trục tung là $\log \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)}$, từ đồ thị rõ ràng tính được hằng số vận tốc k và bậc phản ứng n . Đây cũng là nội dung phương pháp đồ thị khi sử dụng đại lượng thời gian bán huỷ $t_{1/2}$.

3.4.2. Xác định năng lượng hoạt hoá và yếu tố va chạm k_0

Để xác định năng lượng hoạt hoá ta phải tiến hành thí nghiệm xác định trị số của hằng số vận tốc k ở nhiều nhiệt độ khác nhau. Đem logarit hoá phương trình Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$$

Ta có:

$$\log k = \log k_0 - \frac{E}{2,303RT} \quad (2.164)$$

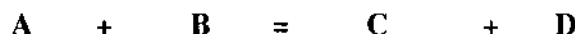
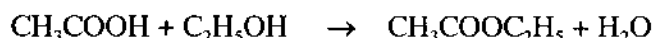
Xây dựng đồ thị $\log k$ là một hàm số của $1/T$ ta được đồ thị là một đường thẳng có hệ số góc là $-E/2,303R$ và đoạn cắt trục tung là $\log k_0$.

Phép xác định thực nghiệm này cũng có thể gặp khó khăn chẳng hạn khi ngoại suy kết quả cho các miền nhiệt độ rộng quá, ở nhiệt độ cao phản ứng có thể xảy theo một cơ chế

khác mà k_c và E không phải hoàn toàn như ở những miền nhiệt độ trước đó. Sai số cũng có thể xảy ra, khi ở nhiệt độ nào đó phản ứng sẽ chuyển thành một phản ứng nối tiếp, nghĩa là sản phẩm của phản ứng sơ cấp lại phân huỷ tiếp khi đó ta sẽ thu được 2 đường thẳng cắt nhau với hệ số góc khác nhau.

Ví dụ 2.14:

Để nghiên cứu động học của phản ứng ester hoá axit acetic, tiến hành thực nghiệm phản ứng trong 1 thiết bị kiểu khuấy lý tưởng, gián đoạn, đẳng nhiệt, $T^0 = 100^\circ\text{C}$.



Động học của phản ứng có thể mô tả bằng biểu thức $r = k \cdot C_A C_B$.

Cho $C_A^0 = 5 \text{ mol/lít}$; $C_B^0 = 12 \text{ mol/lít}$. Thể tích vùng phản ứng là $V_R = 1 \text{ lít}$;

Kết quả thực nghiệm thu được như sau:

t(h)	0,0	1,00	2,00	4,00	6,00	10,00	14,00	20,00
C_A	5	4,3	3,08	2,9	2,4	1,4	1,00	0,60

Hãy tính hằng số vận tốc phản ứng bằng phương pháp vi phân và tích phân?

GIẢI:

1. Thiết lập mô tả động học:

Gọi: n_A là số mol cấu tử A (axit acetic);

r là vận tốc phản ứng (mol/l.h);

v_R là thể tích vùng phản ứng (l);

C_A, C_B là nồng độ axit và rượu trong vùng phản ứng, ta có:

$$\frac{dn_A}{dt} = -r \cdot v_R;$$

Theo đầu bài: $r = k \cdot C_A \cdot C_B$; $v_R = \text{const}$, cho nên:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A \cdot C_B$$

$$C_A = C_A^0 - \xi \iff \xi = C_A^0 - C_A$$

$$C_B = C_B^0 - \xi \iff C_B = C_B^0 - C_A^0 + C_A, \text{ vậy:}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A (C_B^0 - C_A^0 + C_A)$$

2. Xác định hằng số vận tốc phản ứng bằng phương pháp tích phân:

$$\frac{dC_A}{C_A(C_B^0 - C_A^0 + C_A)} = -k dt.$$

$$\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A(C_B^0 - C_A^0 + C_A)} = -k \int_0^t dt \quad (*)$$

$$\frac{1}{C_A(C_B^0 - C_A^0 + C_A)} = \frac{x}{C_A} + \frac{y}{(C_B^0 - C_A^0 + C_A)}$$

Ta có:

$$\begin{aligned} x.C_B^0 - x.C_A^0 + x.C_A + y.C_A &= 1 \\ x(C_B^0 - C_A^0) &= 1 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{1}{C_B^0 - C_A^0} \\ C_A(x + y) &= 0 \quad \Rightarrow \quad y = -x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (*) \Rightarrow \int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A(C_B^0 - C_A^0 + C_A)} &= \frac{1}{C_B^0 - C_A^0} \cdot \int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} - \frac{1}{C_B^0 - C_A^0} \int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_B^0 - C_A^0 + C_A} \\ &= \frac{1}{C_B^0 - C_A^0} \cdot \ln \frac{C_A}{C_A^0} - \frac{1}{C_B^0 - C_A^0} \cdot \ln \frac{(C_B^0 - C_A^0 + C_A)}{C_B^0} = -kt \\ &= \frac{1}{C_B^0 - C_A^0} \cdot \ln \frac{C_A.C_B^0}{C_A^0(C_B^0 - C_A^0 + C_A)} = -\frac{1}{C_B^0 - C_A^0} \cdot \ln \frac{C_A^0(C_B^0 - C_A^0 + C_A)}{C_A.C_B^0} = -kt \\ \rightarrow \ln \frac{C_A^0(C_B^0 - C_A^0 + C_A)}{C_A.C_B^0} &= (C_B^0 - C_A^0).kt \end{aligned}$$

Xây dựng đường thẳng $y = at$ với $a = (C_B^0 - C_A^0).k$

ta tính được: $k = \frac{a}{(C_B^0 - C_A^0)}$

Với ; $C_B^0 = 12 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$; $C_A^0 = 5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, và các số liệu thực nghiệm ta tính được:

T(h)	0	1	2	4	6	10	14	20
$C_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$	5	4,3	3,8	2,9	2,4	1,4	1,00	0,6
$C_A^0(C_B^0 - C_A^0 + C_A)$	60	56,5	54,0	49,5	47,0	42,0	40,0	38,0

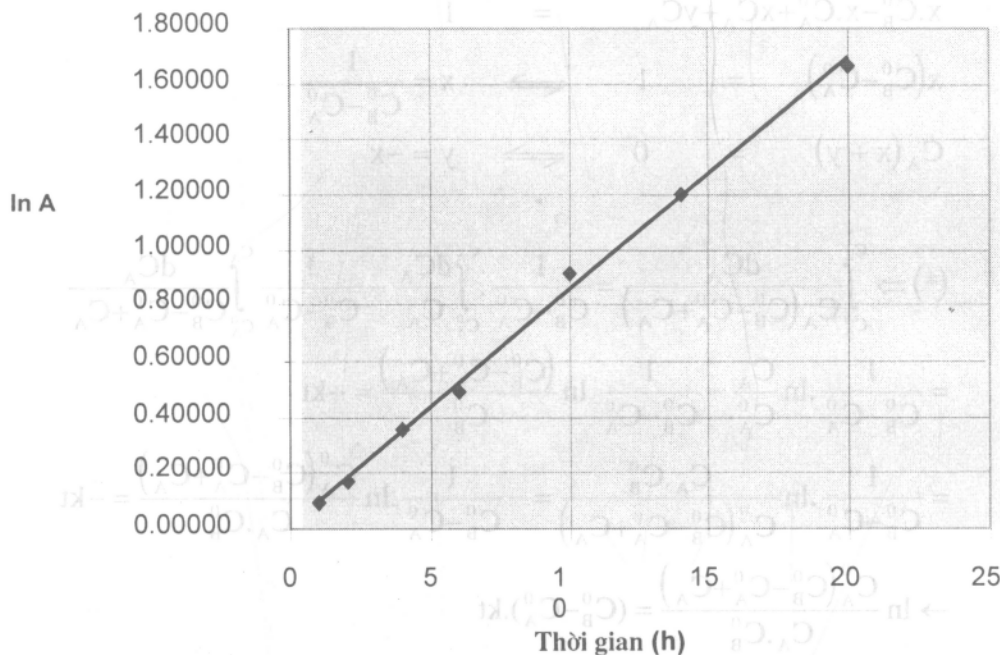
$$C_A \cdot C_B^0$$

$$\frac{C_A^0(C_B^0 - C_A^0 + C_A)}{C_A \cdot C_B^0} = A$$

lnA

60	51,6	45,6	34,8	28,8	16,8	12,0	7,2
1	1,1095	1,184	1,422	1,632	2,500	3,333	5,278
0	0,090	0,169	0,352	0,490	0,916	1,204	1,663

Từ các số liệu của bảng trên vẽ đồ thị để xác định hằng số vận tốc của phản ứng.



Tính được hệ số góc a của đường thẳng là:

$$a \approx \frac{1,663}{20} = 0,08315 \left(\frac{1}{h} \right)$$

$$k = \frac{a}{(C_B^0 - C_A^0)} = 0,011871/\text{mol.h} \text{ và } r = 0,01187 \cdot C_A \cdot C_B.$$

3. Xác định hằng số vận tốc phản ứng bằng phương pháp vi phân

$$\text{Đã có: } \frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A (C_B^0 - C_A^0 - C_A)$$

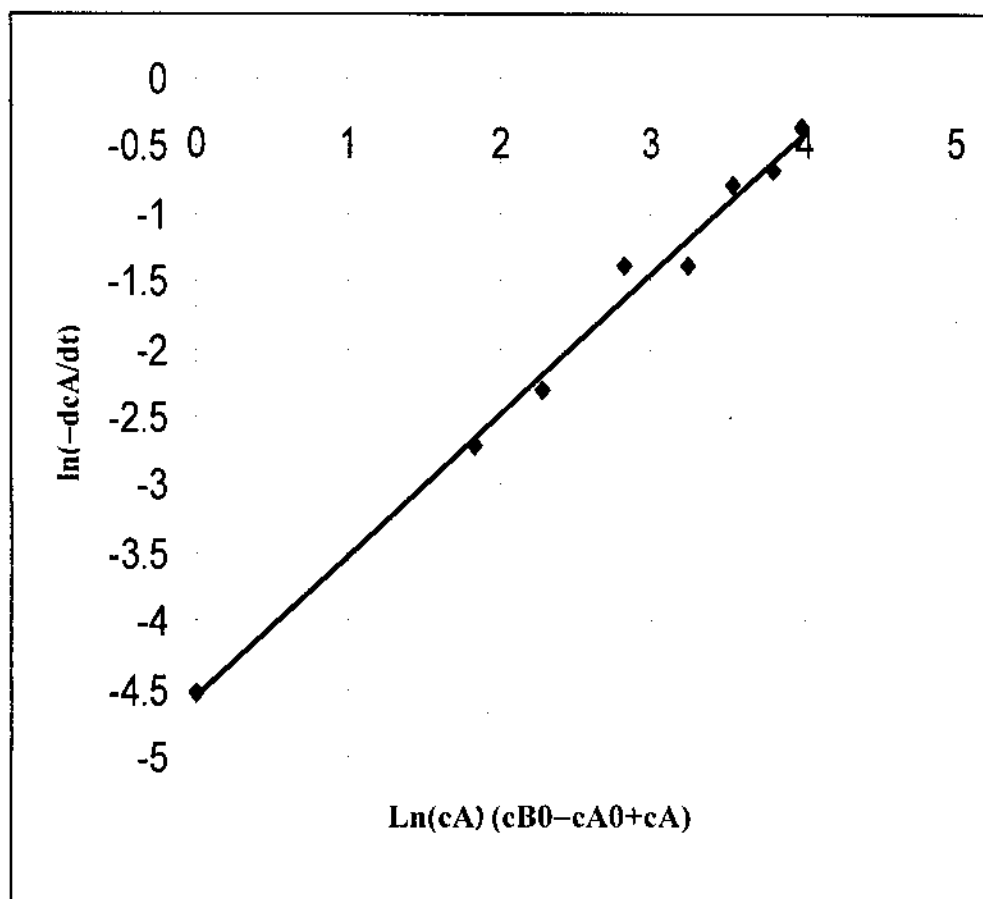
Ta tuyến tính hoá phương trình này bằng sử dụng các giá trị trung bình:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + \ln[\bar{C}_A (C_B^0 - C_A^0 + \bar{C}_A)]$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{C_{A,n} - C_{A,n-1}}{t_n - t_{n-1}}$$

$$\bar{C}_A = \frac{C_{A,n} + C_{A,n-1}}{2}$$

τ [h]	0	1,0	2,0	4	6,0	10,0	4,0	2,0
C_A [mol/l]	5	4,3	3,8	2,9	2,4	1,4	1,0	0,6
$\bar{C}_A$	–	4,65	4,05	3,35	2,65	1,9	1,2	0,8
ΔC_A	–	–0,7	–0,5	–0,9	–0,5	–1,0	–0,4	–0,4
Δt	–	1,0	1,0	2,0	2,0	4,0	4,0	46,0
$-\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$	–	0,7	0,5	0,45	0,25	0,25	0,1	0,067
$\ln(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t})$	–	–0,36	–0,69	–0,80	–1,39	–1,39	–2,30	–2,71
$\bar{C}_A (C_B^0 - C_A^0 + \bar{C}_A)$	–	54,17	44,75	34,67	25,57	16,91	9,80	6,240
$\ln \bar{C}_A (C_B^0 - C_A^0 + \bar{C}_A)$	–	3,992	3,801	3,546	3,242	2,828	2,286	1,0831



$$k = 0,01 \text{ l/mol.h} \quad \text{và} \quad r = 0,01 C_A \cdot C_B$$

Rõ ràng bằng hai phương pháp tính, ta thu được kết quả tương tự nhau.

3.4.3. Phương pháp qui hoạch thực nghiệm và thống kê

Như đã trình bày, để tính toán, thiết kế hay điều khiển tối ưu thiết bị phản ứng hoá học bắt buộc phải có những thông tin nhất định về động học của phản ứng. Thế nhưng con đường nghiên cứu động học của quá trình hoá học không phải lúc nào cũng thông suốt, đặc biệt ở những phản ứng tổng hợp hữu cơ không phải lúc nào cũng có thể thiết lập được những mô tả phức tạp giữa các yếu tố ảnh hưởng và vận tốc của phản ứng. Khi đó người ta tiến hành phép thống kê và qui hoạch thực nghiệm nhằm cố gắng ước định những ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ lên một hàm mục tiêu nhất định nào đó, chẳng hạn hiệu suất của phản ứng.

Để làm điều đó trong kĩ thuật thực nghiệm người ta dùng phương pháp “qui hoạch thực nghiệm” nhằm xác định ảnh hưởng của một số yếu tố, chẳng hạn nhiệt độ, nồng độ các chất phản ứng... lên một hàm mục tiêu phụ thuộc y nào đó, chẳng hạn hiệu suất phản ứng. Với một yếu tố ảnh hưởng thường người ta chọn lấy một số mức nào đó (thường là 2 mức)

và tiến hành thí nghiệm với khả năng kết hợp cao nhất của các yếu tố đó và các mức của chúng. Chẳng hạn với một yếu tố ta chọn 2 mức thay đổi và trong nghiên cứu có 3 yếu tố ảnh hưởng cần phải xem xét. Ta phải làm

$$2^n = 2^3 = 8 \text{ (thí nghiệm).}$$

Ví dụ 2.15:

Xem xét hệ chịu ảnh hưởng của 3 yếu tố A,B và C mỗi yếu tố có 2 mức, ta có các khả năng tiến hành thực nghiệm sau đây.

Bảng 2.6: Các khả năng kết hợp cho một hệ 3 yếu tố ảnh hưởng và với 2 mức

Yếu tố A	a_1		A_2	
Yếu tố B	b_1	b_2	b_1	b_2
Yếu tố C C_1	$a_1b_1c_1$	$a_1b_2c_1$	$a_2b_1c_1$	$a_2b_2c_1$
C_2	$a_1b_1c_2$	$a_1b_2c_2$	$a_2b_1c_2$	$a_2b_2c_2$

Kết quả của thực nghiệm là một mô tả toán học (mô hình thống kê thực nghiệm) làm cơ sở cho việc tính toán, thiết kế thiết bị phản ứng. Mô hình đó cũng được gọi là **mô tả động học hình thức của quá trình**. Hạn chế lớn nhất của mô tả này là không thể ngoại suy cho những miền khác của các biến số và chỉ có thể sử dụng hạn hẹp trong những thiết bị có chế độ thuỷ lực hoàn toàn tương tự.

Ví dụ hiệu suất của một sản phẩm A_p phụ thuộc vào các yếu tố quan trọng sau:

- * Áp suất chung của hệ P;
- * Nhiệt độ của hệ T;
- * Thời gian lưu của các cấu tử trong vùng phản ứng τ ;
- * Độ chuyển hoá cấu tử chìa khoá U_k .

Về nguyên tắc, hồi quy toán học thông qua quy hoạch thực nghiệm 4 yếu tố (với chẳng hạn 2 mức cho mỗi yếu tố) ta tìm được hàm hồi quy $A_p = f(p, T, \tau, U_k)$ có dạng:

$$\begin{aligned}
 A_p = & b_0 + b_1(p - \bar{p}) + b_2(T - \bar{T}) + b_3(\tau - \bar{\tau}) + b_4(U_k - \bar{U}_k) \\
 & b_5(p - \bar{p})^2 + b_6(T - \bar{T})^2 + b_7(\tau - \bar{\tau})^2 + b_8(U_k - \bar{U}_k)^2 \\
 & b_9(p - \bar{p}).(T - \bar{T}) + b_{10}(p - \bar{p})(\tau - \bar{\tau}) + b_{11}(p - \bar{p})(U_k - \bar{U}_k) \quad (2.165) \\
 & b_{12}(T - \bar{T})(\tau - \bar{\tau}) + b_{13}(T - \bar{T})(U_k - \bar{U}_k) + b_{14}(\tau - \bar{\tau})(U_k - \bar{U}_k)
 \end{aligned}$$

Trong đó $\bar{p}$, $\bar{\tau}$, $\bar{T}$ và $\bar{U}_k$ là giá trị trung bình đã cho của các yếu tố ảnh hưởng trong miền biến thiên cần phải nghiên cứu, xem xét. Vấn đề còn lại của phương pháp là chọn và kiểm định tính tương hợp của các hệ số $b_0, b_1, b_2, \dots$ trong phương trình. Phương trình 2.165 có thể làm cơ sở cho các tính toán và điều khiển tối ưu thiết bị phản ứng hoá học. Việc thiết lập và sử dụng mô hình đó đã được trình bày trong nhiều tài liệu chuyên khảo.

Chương 3

CẤU TRÚC DÒNG VÀ TÍNH TOÁN CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG CHO CÁC HỆ ĐỒNG THỂ

I. PHƯƠNG TRÌNH CÂN BẰNG CHẤT VÀ CÂN BẰNG NHIỆT TỔNG QUÁT CỦA HỆ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC ĐỒNG THỂ

1.1. Khái niệm chung

Về nguyên tắc, đối với một hệ phản ứng hoá học, sự biến thiên nồng độ của các cấu tử, biến thiên nhiệt độ, áp suất và do đó miền biến thiên của vận tốc quá trình,... là những thông số hết sức quan trọng và chỉ có thể thu được bằng giải những hệ thống phương trình vi phân cân bằng chất, cân bằng năng lượng và xung lượng được thiết lập trên cơ sở tiến trình xảy ra của hệ phản ứng hoá học. Các cân bằng đó được xây dựng trên cơ sở định luật bảo toàn khối lượng, nhiệt lượng và bảo toàn xung lượng, trong đó bảo toàn khối lượng không những chỉ thể hiện ở bảo toàn khối lượng tổng cộng của tất cả các cấu tử trong hệ mà còn đối với cả khối lượng của từng cấu tử riêng biệt.

Để mô tả các hệ phản ứng hóa học, nói chung cần phải thiết lập nhiều cân bằng chất, tương ứng với số cấu tử có mặt trong hệ. Nhưng trong tính toán thực tế, chỉ cần thiết lập cân bằng chất cho những cấu tử “đại diện”, mà thông qua sự thay đổi nồng độ của chúng, có thể mô tả quá trình xảy ra trong toàn bộ hệ. Ở chương 2, ta đã gọi các cấu tử như vậy là các cấu tử chìa khoá. Bên cạnh các cân bằng chất, cần phải thiết lập cân bằng năng lượng, và trong trường hợp phổ biến (khi không có những sự chuyển đổi năng lượng từ dạng này sang dạng khác), chỉ cần thiết lập cân bằng nhiệt. Cân bằng chất và cân bằng nhiệt phải được kết hợp với tiến trình phản ứng hoá học thông qua vận tốc của phản ứng.

Cân bằng xung lượng, về thực chất không mấy liên quan đến vận tốc của phản ứng hoá học, và vận tốc của phản ứng cũng có thể như là một đại lượng độc lập trong phương trình cân bằng xung lượng do chính phản ứng hoá học không đáng kể sẽ gây ra sự thay đổi vận tốc dòng và phản ứng hoá học cũng gây ra sự thay đổi nhiệt độ. Khi trong vùng phản ứng, sự thay đổi áp suất không đáng kể, ta có thể không cần xét đến cân bằng xung mà sai số tính toán phạm phải cũng không lớn, do đó ở đây không xét kỹ cân bằng xung lượng.

1.2. Cân bằng chất

Xét một hệ phản ứng hoá học phức tạp, nhiều cấu tử:

$$\sum_{i=1}^N \nu_{ji} A_i = 0; \quad j = 1, 2, \dots, M$$

và xảy ra trong một pha đồng nhất. Chẳng hạn có cấu tử thứ i tham gia nhiều phản ứng hoá học, và bằng lời, ta thấy rằng:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{Sự thay đổi khối} \\ \text{lượng cấu tử thứ } i \\ \text{trong không gian cân} \\ \text{bằng th o thời gian} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{Dòng khối lượng cấu} \\ \text{tử } i \text{ do dòng chảy đưa} \\ \text{vào không gian cân} \\ \text{bằng} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Dòng khối lượng cấu} \\ \text{tử } i \text{ do dòng chảy} \\ \text{mang ra khỏi không} \\ \text{gian cân bằng} \end{array} \right) \\ (A) & \qquad (B_1) \qquad (B_2) \\ \left(\begin{array}{l} \text{Dòng khối lượng cấu} \\ \text{tử } i \text{ do khuếch tán đem} \\ \text{vào không gian cân} \\ \text{bằng} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Dòng khối lượng cấu} \\ \text{tử } i \text{ do khuếch tán} \\ \text{đem ra khỏi không} \\ \text{gian cân bằng} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Khối lượng cấu tử } i \text{ sinh ra} \\ \text{hay bị tiêu hao do các} \\ \text{phản ứng hoá học trong} \\ \text{không gian cân bằng} \end{array} \right) \\ (C_1) & \qquad (C_2) \qquad (D) \qquad (3.1) \end{aligned}$$

nghĩa là: $A = (B_1) - (B_2) + (C_1) - (C_2) + D$

Để xây dựng mô tả toán học, ta xét một phân tố thể tích như là không gian để xây dựng cân bằng:

$$dV_R = dx.dy.dz$$

phân tố thể tích đó xem như được 'cố định' trong thiết bị và khắp mọi phía của phân tố, dòng chảy hoàn toàn không bị ngăn trở.

Thay đổi khối lượng cấu tử i trong phân tố thể tích dV_R trong một đơn vị thời gian bằng thay đổi mật độ khối ρ_i theo thời gian của cấu tử i nhân với thể tích dV_R , nghĩa là theo (3.1) phải có:

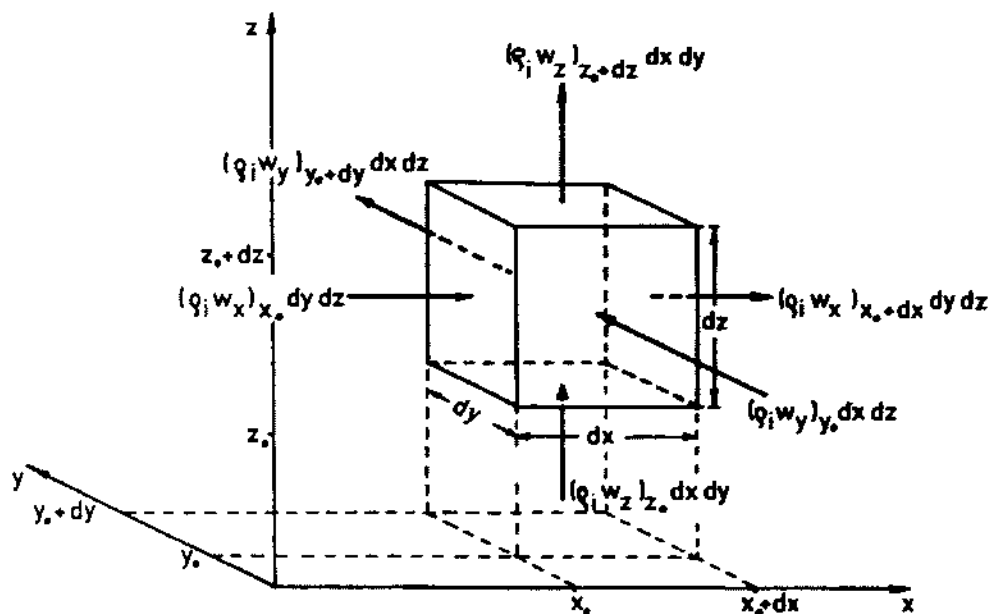
$$A = \frac{\partial \rho_i}{\partial t} . dV_R \qquad (3.2)$$

Lượng cấu tử i tiêu hao hay sinh ra trong phân tố thể tích dV_R thông qua tất cả các phản ứng trong hệ là:

$$(D) = \left(\sum_j \nu_{ij} r_j . M_i \right) dV_R \qquad (3.3)$$

trong đó: $M_{i,j}$ là khối lượng chất i sinh ra hay tiêu hao trong một đơn vị thời gian, một đơn vị thể tích thông qua phản ứng thứ j (M_i là khối lượng mol của cấu tử A_i).

Mô tả toán học của dòng chất (dòng khối lượng) do dòng chảy và dòng khuếch tán ta sẽ xét trong hai mục sau.



Hình 3.1. Không gian cân bằng chất $dV = dx.dy.dz$.

1.2.1. Vận tải chất thông qua dòng chảy (vận tải đối lưu)

Nếu như vận tốc của dòng chảy là $\vec{w}$ thì vận tốc thành phần theo các phương tọa độ tương ứng sẽ là w_x , w_y và w_z . Mật độ riêng của cấu tử thứ i sẽ là ρ_i . Xem hình 3.1, ta thấy rằng:

Tại mặt x_0 , dòng chảy vào dV_R là $(\rho_i w_x)_{x_0}.dy.dz$.

Tại mặt x_0+dx , dòng chảy ra khỏi dV_R là $(\rho_i w_x)_{x_0+dx}.dy.dz$.

Giá trị ρ_i và w_x tại các mặt của phân tố thể tích dV_R về nguyên tắc là khác nhau; Dòng khối lượng tại mặt x_0+dx do đó viết được là:

$$(\rho_i w_x)_{x_0+dx}.dy.dz = \left[(\rho_i w_x)_{x_0} + \frac{\partial(\rho_i w_x)}{\partial x}.dx \right].dy.dz. \quad (3.4)$$

Và do đó, theo phương x dòng khối lượng cấu tử thứ i được tăng lên theo dòng chảy là:

$$\left[(\rho_i w_x)_{x_0} - (\rho_i w_x)_{x_0+dx} \right].dy.dz = -\frac{\partial(\rho_i w_x)}{\partial x}.dx.dy.dz \quad (3.5)$$

Tương tự như vậy theo các phương y và phương z , và vì vậy chênh lệch dòng khối lượng do dòng chảy gây ra trong phân tố thể tích dV_R trong một đơn vị thời gian là:

$$\begin{aligned} & \left(\text{Dòng khối lượng cầu tử thứ } i \text{ chảy vào phân tố thể tích } dV_R \right) - \left(\text{Dòng khối lượng cầu tử thứ } i \text{ chảy ra khỏi phân tố thể tích } dV_R \right) \\ &= - \left[\frac{\partial(\rho_i w_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_i w_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho_i w_z)}{\partial z} \right] dV_R \end{aligned} \quad (3.6)$$

1.2.2. Vận tải chất thông qua khuếch tán (dòng dẫn)

Chênh lệch khối lượng trong phân tố thể tích dV_R sinh ra do dòng khuếch tán cũng có thể tính được, tương tự như chênh lệch gây ra do dòng chảy đối lưu cơ học.

Gọi dòng khối lượng sinh ra khuếch tán cầu tử thứ i tương ứng theo các phương của tọa độ là $(I_{i,x})_{kt}$, $(I_{i,y})_{kt}$, và $(I_{i,z})_{kt}$. Theo hướng x , tại vị trí x_0 qua mặt $dy.dz$ dòng khối lượng $[(I_{i,x})_{x_0}]_{kt}.dy.dz$ được vận tải vào phân tố thể tích dV_R và tại vị trí x_0+dx sẽ có dòng khối lượng $[(I_{i,x})_{x_0+dx}]_{kt}.dy.dz$ đi ra khỏi phân tố thể tích thông qua khuếch tán. Như vậy:

$$\left[(I_{i,x})_{x_0+dx} \right]_{kt}.dy.dz = \left[(I_{i,x})_{x_0} + \frac{\partial I_{i,x}}{\partial x}.dx \right]_{kt}.dy.dz \quad (3.7)$$

Chênh lệch dòng khối lượng theo phương x do khuếch tán do đó sẽ là:

$$\left[(I_{i,x})_{x_0} - (I_{i,x})_{x_0+dx} \right]_{kt}.dy.dz = - \left(\frac{\partial I_{i,x}}{\partial x} \right)_{kt}.dx.dy.dz \quad (3.8)$$

Tương tự như vậy, với các tiết diện $dx.dy$ và $dx.dz$, ta có chênh lệch dòng khối lượng do khuếch tán vào phân tố thể tích dV_R trong một đơn vị thời gian:

$$\left(\text{Dòng khối lượng cầu tử } i \text{ đi vào do khuếch tán} \right) - \left(\text{Dòng khối lượng cầu tử } i \text{ đi ra do khuếch tán} \right) = \left(\frac{\partial I_{i,x}}{\partial x} + \frac{\partial I_{i,y}}{\partial y} + \frac{\partial I_{i,z}}{\partial z} \right)_{kt}.dV_R \quad (3.9)$$

1.2.3. Phương trình vi phân cân bằng chất cho hệ đồng thể (1 pha)

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \left[\frac{\partial(\rho_i w_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_i w_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho_i w_z)}{\partial z} \right] - \left[\frac{\partial I_{i,x}}{\partial x} + \frac{\partial I_{i,y}}{\partial y} + \frac{\partial I_{i,z}}{\partial z} \right]_{kt} + \sum_{j=1}^m v_{ij} r_j M_i \quad (3.10)$$

hoặc:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\text{div}(\rho_i \vec{w}) - \text{div}(\vec{I}_i)_{kt} + \sum_j r_j M_i \quad (3.11)$$

Như đã biết, theo định luật Fick 1, mật độ dòng khuếch tán:

$$I_{i,x} = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x}$$

$$I_{i,y} = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial y}$$

$$I_{i,z} = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial z}$$

hay: $\vec{I}_i = -D_i \text{grad} \rho_i$

Do đó phương trình cân bằng chất (3.11) có dạng:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\text{div}(\rho_i \vec{w}) + \text{div}(D_i \text{grad} \rho_i) + \sum_j r_{ij} M_i \quad (3.12)$$

mà: $\frac{\rho_i}{M_i} = C_i$ do $\frac{M_i n_i}{V_R} = \frac{m_i}{V_R} = \rho_i \leftrightarrow \frac{\rho_i}{M_i} = \frac{n_i}{V_R} = C_i$

cho nên:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(C_i \vec{w}) + \text{div}(D_i \text{grad} C_i) + \sum_j r_{ij} \quad (3.13)$$

2.2. Phương trình cân bằng nhiệt

Phương trình cân bằng chất đã thiết lập cho cấu tử thứ i ở trên trong một phân tố thể tích dV_R cũng như mọi phương trình cân bằng khác đều xuất phát từ định luật bảo toàn tổng quát. Như ở trên, đại lượng cần phải tính cân bằng trong phương trình cân bằng chất (3.13) là khối lượng cấu tử thứ i , m_i - một đại lượng vô hướng. Ta ký hiệu một đại lượng vô hướng, nghĩa là một đại lượng (vận tải) phụ thuộc vào số lượng là ϕ , như là khối lượng m_i chẳng hạn; nó có thể được tích lũy trong một không gian hữu hạn, có thể được vận tải nhờ dòng chảy (đối lưu), hoặc được vận tải bằng động lực phân tử (dòng dẫn) và cũng có thể chuyển hoá trong thể tích nói trên thành một đại lượng vận tải khác.

Như vậy, với định nghĩa đó của đại lượng được vận tải, nguyên lý bảo toàn được mô tả qua cân bằng chất của cấu tử i chỉ là một trường hợp riêng:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Thay đổi trong một} \\ \text{đơn vị thời gian} \\ \text{(lượng tích lũy)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Dòng vào - dòng ra} \\ \text{do dòng chảy trong} \\ \text{một đơn vị thời gian} \\ \text{(vận tải đối lưu)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Dòng vào - dòng ra} \\ \text{do dòng dẫn trong} \\ \text{một đơn vị thời gian} \\ \text{(dòng dẫn)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Lượng chuyển hoá} \\ \text{trong một đơn vị} \\ \text{thời gian} \end{array} \right] \quad (3.14)$$

Mật độ của đại lượng vận tải là:

$$\varphi_v = \Phi/v \quad (\text{chỉ số } v \text{ cho thấy mật độ tính theo thể tích}) \quad (3.15)$$

Với dòng vận tải $\vec{\Phi}$ ta có:

$$\vec{\Phi} = \vec{e} \cdot \frac{d\Phi}{dt} \quad (\vec{e} \text{ là vectơ đơn vị theo chiều dòng chảy}) \quad (3.16)$$

Và với mật độ dòng vận tải $\vec{\phi}$ ta có:

$$\vec{\phi} = \frac{\vec{\Phi}}{A} \quad (A \text{ là bề mặt vuông góc với dòng chảy}) \quad (3.17)$$

Nếu như có một sự chuyển hoá nào đó đối với đại lượng vận tải trong thể tích ta xét, thì vận tốc chuyển hoá theo thể tích sẽ là:

$$(\varphi_v)_{ch} = \frac{(\Phi)_{ch}}{V} \quad (\text{ch: chuyển hoá}) \quad (3.18)$$

Trong phương trình cân bằng chất (3.12) đã thiết lập ở trên thì tương ứng $\varphi_v = \rho_i$

$$(\vec{I}_i)_{ch} = \vec{\phi} \quad \text{và} \quad \sum_j r_j M_j = (\varphi_v)_{ch}$$

Như vậy phương trình cân bằng tổng quát cho một đại lượng vận tải vô hướng sẽ là:

$$\frac{\partial \varphi_v}{\partial t} = -\text{div}(\varphi_v \vec{w}) - \text{div} \vec{\phi} + (\varphi_v)_{ch} \quad (3.19)$$

Trong cân bằng năng lượng, tất cả các dạng năng lượng (nhiệt, động học, năng lượng hoá học ...) cần phải được kể đến. Người ta thường chỉ lập cân bằng cho một dạng năng lượng mà sự biến thiên năng lượng đó có thể là nguồn hay nguyên nhân tiêu hao các dạng năng lượng khác. Nếu như trong quá trình hoá học, nhiệt năng không chuyển hoá thành dạng năng lượng khác hay ngược lại, ta chỉ cần thiết lập cân bằng nhiệt.

Năng lượng nhiệt tính theo thể tích hay gọi là mật độ năng lượng nhiệt là:

$$\varphi_v = \rho C_p \cdot T \quad (3.20)$$

trong đó ρ : khối lượng riêng (mật độ chất) [kg/m³]

C_p : nhiệt dung riêng [kJ/kg.K]

T : nhiệt độ của khối phản ứng [K]

Mật độ dòng nhiệt qua dẫn nhiệt được tính theo định luật Fourier:

$$\vec{\phi} = -\lambda \cdot \text{grad} T \quad (3.21)$$

Nhiệt lượng sinh ra (hay tiêu hao) do phản ứng hoá học trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích là:

$$(\varphi_v)_{ch} = \sum_j r_j (-\Delta_R H_j) \quad (3.22)$$

Trong đó r_j là vận tốc phản ứng thứ j và $\Delta_R H_j$ là enthalpie của phản ứng.

Do đó có phương trình cân bằng nhiệt bằng cách thế các phương trình (3.20), (3.21) và (3.22) vào phương trình (3.19):

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = -\text{div}(\rho C_p T \vec{w}) + \text{div}(\lambda \text{grad} T) + \sum_j r_j (-\Delta_R H_j) \quad (3.23)$$

Nói chung, trong dòng chảy xoáy vectơ vận tốc dòng $\vec{w}$ là khác nhau tại mỗi điểm, trong phương trình cân bằng nhiệt, ta dùng vận tốc trung bình (theo thời gian) và bỏ qua hiện tượng khuấy trộn do dòng xoáy ở số hạng mô tả dòng đối lưu. Mặt khác chính dòng xoáy đó cũng phải được chú ý ở số hạng mô tả biến thiên của mật độ dòng dẫn bằng cách dùng hệ số dẫn nhiệt hiệu dụng λ_{eff} thay cho hệ số dẫn nhiệt λ . λ_{eff} không chỉ là một đại lượng đặc trưng cho bản chất dòng được vận tải mà còn phụ thuộc nhiều hơn vào chế độ dòng chảy: mật độ xoáy và hướng của gradient nhiệt độ so với hướng của dòng chảy, do đó cân bằng nhiệt sẽ là:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = -\text{div}(\rho C_p \vec{w} T) + \text{div}(\lambda_{\text{eff}} \text{grad} T) + \sum_j r_j (-\Delta_R H_j) \quad (3.24)$$

Khai triển ta có:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = & - \left[\frac{\partial(\rho C_p T w_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho C_p T w_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho C_p T w_z)}{\partial z} \right] \\ & + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \sum_j r_j (-\Delta_R H_j) \end{aligned} \quad (3.25)$$

$\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ là hệ số dẫn nhiệt hiệu dụng theo các phương x, y và z .

*** Phương trình cân bằng chất trong hệ tọa độ trụ:**

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} = & -\text{div}(C_i \vec{w}) + \text{div}(D_{\text{eff}} \text{grad} C_i) + R_i \\ = & - \left[\frac{\partial(C_i \vec{w}_r)}{\partial R} + \frac{\partial(C_i \vec{w}_z)}{\partial z} \right] + D_R \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_i}{\partial R} \right] + D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + R_i \end{aligned} \quad (3.26)$$

*** Phương trình cân bằng nhiệt trong hệ tọa độ trụ:**

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = & - \left[\frac{\partial(\rho C_p T w_R)}{\partial R} + \frac{\partial(\rho C_p T w_z)}{\partial z} \right] + \lambda_R \left[\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right] + \\ & \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \sum R_j (-\Delta_R H_j) \end{aligned} \quad (3.27)$$

II. TÍNH TOÁN CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KIỂU KHUẤY LÝ TƯỜNG LÀM VIỆC GIÁN ĐOẠN

2.1. Khái niệm

Như đã đề cập trong phần bài mở đầu, vấn đề quan trọng bậc nhất của lĩnh vực “thiết bị phản ứng trong công nghệ hoá học” là xây dựng được những thiết bị phản ứng đảm bảo sản xuất được một lượng sản phẩm yêu cầu trong một thời gian nhất định. Để giải quyết vấn đề đó phải thiết lập được quan hệ giữa các kích thước cơ bản của thiết bị với các qui luật tiến hành của quá trình thông qua các phương trình cân bằng.

Về phương diện cấu trúc dòng, như đã trình bày ở các phần trên, tựu trung thiết bị phản ứng hoá học chia làm 2 loại: khuấy lý tường và đẩy lý tường. Trong thực tế cấu trúc dòng của các thiết bị có thể không hoàn toàn lý tường, ta sẽ xét các sai lệch đó ở phần khác của giáo trình này. Trong phạm vi phần này ta nghiên cứu phương pháp tính toán các thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tường làm việc gián đoạn.

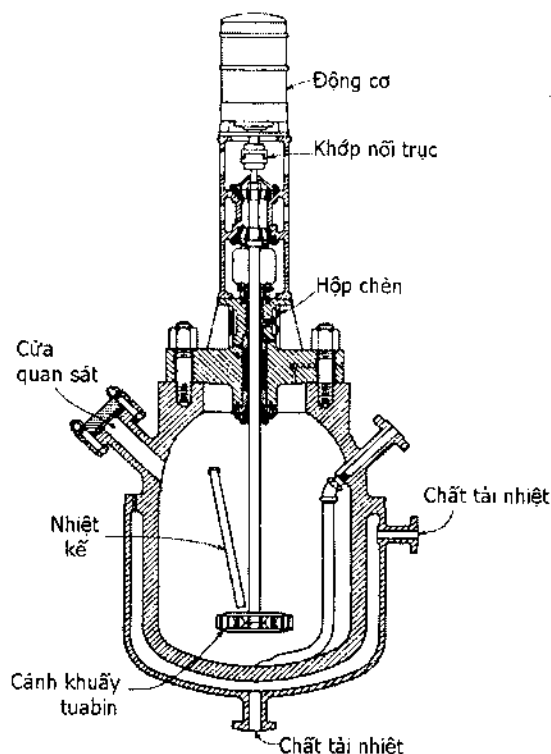
Trong các thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tường làm việc gián đoạn, khối phản ứng được khuấy rất mạnh bằng các cơ cấu khuấy thích hợp, và hình dáng cũng như cấu trúc của thiết bị không phải là vấn đề đáng quan tâm, vì thật ra thành của thiết bị không phải lúc nào cũng gây ra một hiệu ứng nào đó lên vận tốc của quá trình hoá học.

Dạng chủ yếu phổ biến của thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tường làm việc gián đoạn là các nồi bằng thép đúc hay thép hàn, gang đúc, thép tráng men..., vật liệu tùy theo độ xâm thực của khối phản ứng và được trang bị các cơ cấu khuấy, cơ cấu truyền nhiệt thích hợp (vỏ bọc ngoài, ống xoắn nhúng trong khối phản ứng ...).

Thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tường làm việc gián đoạn cũng có thể sử dụng rất tốt cho các phản ứng dị thể, khi đó phải giải quyết thật tốt độ phân tán của hệ.

Các thiết bị khuấy lý tường làm việc gián đoạn được sử dụng rất phổ biến trong công nghiệp dược phẩm, hoá dược, công nghiệp thuốc nổ, sơn, ... nói chung là ở những ngành sản xuất có năng suất không lớn hoặc là cần phải đảm bảo nghiêm ngặt về chất lượng sản phẩm mà với quá trình liên tục khó đảm bảo ổn định chất lượng. Chúng cũng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp chất dẻo để làm các thiết bị trùng hợp, đa tụ, ...

Về phương diện cấu trúc, một kết cấu phổ biến nhất là cơ cấu khuấy và nắp chèn trục khuấy. Kết cấu này đòi hỏi mức độ hoàn chỉnh cao, một mặt đảm bảo một tốc độ khuấy lớn, đảm bảo tính đồng nhất của hỗn hợp mặt khác tiết kiệm được năng lượng và an toàn.



Hình 3.2: Thiết bị phản ứng kiểu khuấy có bộ phận trao đổi nhiệt kiểu vỏ bọc ngoài.

2.2. Cân bằng chất và cân bằng nhiệt cho thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn

2.2.1. Cân bằng chất

Trong thiết bị phản ứng kiểu này, sự khuấy trộn rất mạnh (chính vì vậy mà gọi là khuấy lý tưởng), làm cho hệ số khuếch tán hiệu dụng và cũng có nghĩa là hệ số trộn lẫn D_{eff} trở nên rất lớn, dẫn đến vô cùng làm cho nồng độ của tất cả các chất tại mọi điểm của không gian phản ứng là như nhau, nghĩa là :

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{\partial C_i}{\partial y} = \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (3.28)$$

Cũng tương tự như vậy, nhờ “khuấy lý tưởng” mà hệ số dẫn nhiệt hiệu dụng λ_{eff} cũng rất lớn dẫn đến vô cùng và làm cho nhiệt độ tại mọi điểm trong không gian phản ứng là bằng nhau:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.29)$$

Xuất phát từ phương trình cân bằng chất tổng quát :

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = -\text{div}(\vec{\omega}.C_i) - \text{div}(D_{\text{eff}}\text{grad}C_i) + R_i$$

Ta thấy rằng vì thiết bị làm việc gián đoạn, cho nên trong quá trình phản ứng không **hệ nạp** thêm nguyên liệu hoặc tháo sản phẩm ra khỏi thiết bị, cho nên trong cân bằng chất sẽ **không** có số hạng $-\text{div}(\omega C_i)$ đặc trưng cho quá trình vận tải chất bằng đối lưu :

$$\text{div}(\bar{\omega}.C_i) = 0 \quad (3.30)$$

Dòng khuếch tán (dòng dẫn) trong không gian phản ứng tại mọi điểm đều như nhau, do **hệ số** khuếch tán rất lớn và như nhau do đó sự sai khác mật độ dòng khuếch tán ở các điểm trong không gian phản ứng là không tồn tại, nghĩa là :

$$\text{div}(\text{grad}C_i) = 0 \quad (3.31)$$

Vì vậy, với 1 phân tử thể tích không đổi của không gian phản ứng, cân bằng cấu tử thứ i sẽ là :

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^M r_{ij} = \sum_{j=1}^M v_{ij} \cdot r_j \quad (3.32)$$

Bằng lời, có thể phát biểu: “ *thay đổi nồng độ các chất trong thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn, chỉ hoàn toàn do hiệu quả của các chuyển hoá hoá học*”.

Vì nồng độ các cấu tử và nhiệt độ tại mọi điểm của không gian phản ứng như nhau do đó tốc độ phản ứng cũng là hằng số trong toàn bộ không gian phản ứng. Tích phân phương trình (3.32) cho toàn bộ khối phản ứng ta được phương trình cân bằng chất cho toàn bộ thiết bị, nhưng điều đó chỉ đúng khi và chỉ khi thể tích khối phản ứng không thay đổi trong quá trình phản ứng ($\frac{dV_R}{dt} = 0$) thế nhưng ta lại luôn luôn có $C_i = n_i/V_R$ cho nên phương trình (3.32) có thể viết thành :

$$\frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^M v_{ij} \cdot r_j \quad (3.33)$$

Đây là phương trình cân bằng chất tổng quát cho thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn cả khi thể tích khối phản ứng V_R thay đổi.

Ta gọi thể tích ban đầu ($t = 0$) của khối phản ứng là V_R^0 .

Khối lượng riêng ban đầu là ($t = 0$) ρ_0 .

Thể tích khối phản ứng tại $t = t$ là V_{R_t} .

Khối lượng riêng tại $t = t$ là ρ .

Thì :

$$V_R^0 \cdot \rho^0 = V_{R_t} \cdot \rho \quad (3.34)$$

Nếu như trong hệ chỉ có một phản ứng hoá học ($\sum_j v_{ij} \cdot r_j = v_i \cdot r$) thì thường chuyển phương trình cân bằng chất (3.33) dưới dạng biểu diễn thông qua độ chuyển hoá của cấu tử

chìa khoá U_k vì U_k chính là thước đo hiệu quả của quá trình chuyển hoá hoá học một nguyên liệu nào đó.

Với hệ một phản ứng hoá học:

$$n_i = n_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot \dot{n}_k^0 u_k \quad (3.34a)$$

$$dn_i = \frac{v_i}{|v_k|} \cdot \dot{n}_k^0 du_k \quad (3.35)$$

Sử dụng phương trình (3.34) và (3.35), phương trình cân bằng chất (3.33) bây giờ có dạng:

$$\frac{dU_k}{dt} = \frac{V_R^0}{n_k^0} \cdot \frac{\rho_0}{\rho} |v_k| \cdot r = \frac{1}{C_k^0} \frac{\rho^0}{\rho} |v_k| \cdot r \quad (3.36)$$

Biểu thức động học r trong phương trình này cũng phải biểu diễn thông qua độ chuyển hoá U_k của cấu tử chìa khoá đã chọn, từ (3.34) và (3.34a) ta có :

$$C_i = \frac{\rho}{\rho_0} (C_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot C_k^0 \cdot U_k) \quad (3.37)$$

Đã biết rằng vận tốc phản ứng hoá học còn là một hàm của nhiệt độ, cho nên tích phân phương trình cân bằng chất phải tiến hành tùy thuộc vào chế độ nhiệt của không gian phản ứng, hay nói một cách khác để tính toán thiết bị phản ứng, nói chung ngoài phương trình cân bằng chất, bắt buộc phải thiết lập và giải phương trình cân bằng nhiệt.

2.2.2. Cân bằng nhiệt

Để thiết lập phương trình cân bằng nhiệt, tương tự như trên, xuất phát từ phương trình cân bằng nhiệt tổng quát:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = -\text{div}(\rho C_p T \cdot \vec{\omega}) + \text{div}(\lambda_{\text{eff}} \text{grad} T) + \sum_j r_j (-\Delta_R H_j) \quad (3.38)$$

ta cũng thấy rằng trong quá trình phản ứng không tồn tại dòng tải nhiệt do đối lưu :

$$\text{div}(\rho \cdot C_{p,T} \cdot \vec{\omega}) = 0$$

Và chênh lệch mật độ dòng dẫn cũng không tồn tại ($\lambda_{\text{eff}} \rightarrow \infty$)

$$\text{div}(\lambda_{\text{eff}} \cdot \text{grad} T) = 0$$

Mặc dù trong phương trình cân bằng nhiệt tổng quát không có số hạng đặc trưng cho nhiệt lượng cần phải trao đổi giữa không gian phản ứng và môi trường bên ngoài và thông thường số hạng này người ta đem vào điều kiện biên của bài toán; nhưng vì ở trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn, các thông số về nhiệt độ trong toàn bộ thể tích của

không gian phản ứng là như nhau, cho nên đem nhiệt lượng cần phải trao đổi vào điều kiện biên của bài toán là không thích hợp, người ta đưa vào phương trình cân bằng nhiệt số hạng mô tả nhiệt lượng được cấp hay rút ra khỏi không gian phản ứng thông qua một bề mặt trao đổi nhiệt. Nhiệt lượng trao đổi với một đơn vị thể tích khối phản ứng qua bề mặt trao đổi nhiệt F_w trong một đơn vị thời gian là :

$$\frac{\dot{Q}}{V_R} = K_w \cdot \frac{F_w}{V_R} (\bar{T}_w - T) \quad (3.39)$$

trong đó K_w : hệ số trao đổi nhiệt; F_w : là diện tích bề mặt trao đổi nhiệt; $\bar{T}_w$: Nhiệt độ trung bình của chất tải nhiệt và T : nhiệt độ của khối phản ứng.

Phương trình cân bằng nhiệt tổng quát :

$$\frac{\partial(\rho \cdot C_p T)}{\partial t} = \text{div}(\rho \cdot C_p T \cdot \vec{\omega}) + \text{div}(\lambda_{\text{eff}} \text{grad} T) + \sum_{j=1}^M r_j (\Delta_R H_j)$$

Do đó trong trường hợp này trở nên :

$$V_R \cdot \frac{d(\rho C_p T)}{dt} = K_w F_w (\bar{T}_w - T) + V_R \sum_{j=1}^M r_j (-\Delta_R H_j) \quad (3.40)$$

Phương trình (3.40) chỉ đúng cho trường hợp chấp nhận giả thiết thể tích của khối phản ứng là không đổi, nghĩa là $dV_R/dt = 0$, $d\rho/dt = 0$. Nhưng vì $\rho = m_R/V_R$ mà $m_R = \text{const}$ cho nên:

$$m_R \frac{d(C_p T)}{dt} = K_w F_w (\bar{T}_w - T) + V_R \sum_{j=1}^M r_j (-\Delta_R H_j) \quad (3.41)$$

Đây là phương trình cân bằng nhiệt tổng quát cho thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn kể cả khi V_R thay đổi theo thời gian, nghĩa là thay đổi theo độ chuyển hoá.

2.3. Tính thể tích phản ứng của một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn

Như đã đề cập ở trên, nhiệm vụ tính toán thiết bị phản ứng là tính thể tích phản ứng V_R đảm bảo năng suất sản phẩm P , $\dot{n}_p$. Thời gian nạp nguyên liệu, đun nóng sơ bộ, làm nguội khối phản ứng, tháo sản phẩm, làm sạch thiết bị, ... được gọi là thời gian chết và do đó thời gian cần cho một mẻ là tổng thời gian phản ứng với thời gian chết.

$$t = t_R + t_{ch}$$

Năng suất sản phẩm thường được tính cho một đơn vị thời gian ;

Ta có :

$$n_p = n_k^o S_p \cdot U_k \cdot \frac{v_p}{|v_k|} = n_k^o \cdot A_p \cdot \frac{v_p}{|v_k|}$$

cho nên: $\dot{n}_p = \frac{n_p}{t_R + t_{ch}} = n_k^o \cdot \frac{S_p U_k}{t_R + t_{ch}} \cdot \frac{v_p}{|v_k|}$

$$\dot{n}_p = C_k^o \cdot V_R \cdot \frac{S_p U_k}{t_R + t_{ch}} \cdot \frac{v_p}{|v_k|} = \frac{C_k^o V_R \rho S_p U_k}{\rho_o (t_R - t_{ch})} \cdot \frac{v_p}{|v_k|} \quad (3.42)$$

Trong đó A_p là hiệu suất của phản ứng.

S_p là độ lựa chọn theo sản phẩm p khi có nhiều phản ứng xảy ra trong hệ.

Từ phương trình (3.42) ta có :

$$V_R = \dot{n}_p \cdot \frac{(|v_k|/v_p)}{C_k^o} \cdot \frac{\rho^o}{\rho} \cdot \frac{t_R + t_{ch}}{S_p \cdot U_k} \quad (3.43)$$

Trong công thức này, ρ phải lấy giá trị khối lượng riêng nhỏ nhất, chẳng hạn khi nạp các nguyên liệu vào thiết bị phản ứng, t_{ch} là giá trị đo, t_R , S_p , U_k tính được từ giải các phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt .

Nếu như trong hệ chỉ xảy ra một phản ứng thì $S_p = 1$ và do đó:

$$V_R = \dot{n}_p \cdot \frac{(|v_k|/v_p)}{C_k^o} \cdot \frac{\rho^o}{\rho} \cdot \frac{(t_R + t_{ch})}{U_k} \quad (3.44)$$

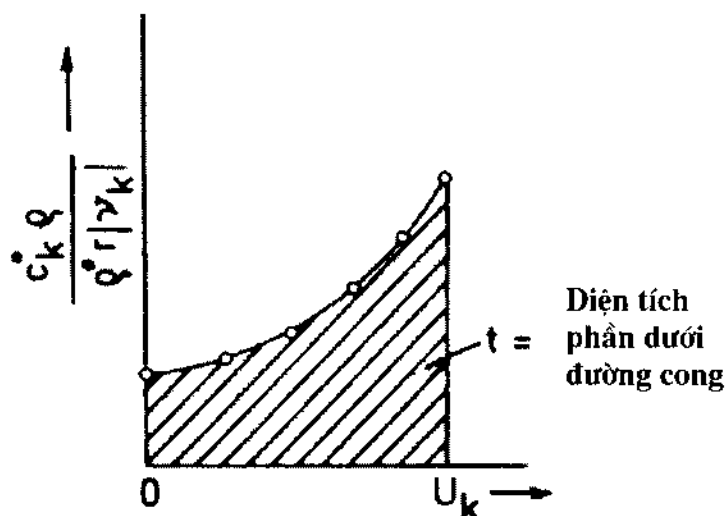
2.4. Tính toán thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn đẳng nhiệt

Điều kiện đẳng nhiệt của thiết bị được đảm bảo khi và chỉ khi toàn bộ nhiệt lượng sinh ra hay tiêu hao do phản ứng hoá học phải được trao đổi một cách hoàn toàn với môi trường bên ngoài, sao cho nhiệt độ của khối phản ứng chẳng những không phụ thuộc vào không gian mà còn là hằng trong suốt thời gian phản ứng. Phương trình cân bằng nhiệt lúc này chỉ cần để tính toán tiêu hao chất tải nhiệt cần thiết.

Giải phương trình cân bằng chất (3.36)... ta được:

$$t_R = \frac{C_K^o}{\rho^o} \int_0^{U_k} \rho \cdot \frac{dU_K}{|v_K| r} \quad (3.45)$$

Khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng mà thay đổi nghĩa là ρ là một hàm của độ chuyển hoá U_k thì bài toán thường được giải bằng phương pháp số hoặc bằng đồ thị, trong đó xây dựng đường cong phụ thuộc của đại lượng $\frac{C_K^o \cdot \rho}{\rho^o \cdot |v_K| r}$ với U_k (hình 3.3).



Hình 3.3: Tích phân bằng đồ thị phương trình (3.45).

Diện tích giới hạn bởi đường cong xây dựng được giữa các tung độ $U_k = 0$ và U_k^E chính là thời gian phản ứng cần thiết trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn để đạt độ chuyển hoá cao cấu tử thứ k là U_k^E mong muốn.

Nếu phản ứng không thay đổi thể tích nghĩa là :

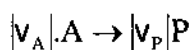
$\rho = \text{const} = \rho_0$ ta có :

$$t_R = C_K^0 \cdot \int_0^{U_K} \frac{dU_K}{|v_K| \cdot r} \quad (3.46)$$

Tương tự từ phương trình (3.32) ta cũng có:

$$t_R = \int_0^{U_K} \frac{dC_i}{\sum v_{ij} \cdot r_j} \quad (3.47)$$

Chẳng hạn vận tốc của phản ứng hoá học không thuận nghịch



Phụ thuộc bậc 1 vào nồng độ cấu tử A thì :

$$|v_K| \cdot r = |v_A| \cdot r = |v_A| \cdot k \cdot C_A = |v_A| \cdot k \cdot C_A^0 (1 - U_A) \quad (3.48)$$

Hoặc biểu thức mẫu số của phương trình (3.47) sẽ là :

$$\rightarrow \sum_{j=1}^M v_{ij} \cdot r_j = v_A \cdot r = -|v_A| \cdot k \cdot C_A \quad (3.49)$$

Và ta có :

$$t_R = \frac{1}{|v_A|.k} \int_0^{U_A} \frac{dU_A}{1 - U_A} = \frac{1}{|v_A|.k} \cdot \ln(1 - U_A) \quad (3.50)$$

từ phương trình (3.47):

$$t_R = -\frac{1}{|v_A|.k} \cdot \int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -\frac{1}{|v_A|.k} \cdot \ln \frac{C_A}{C_A^0} \quad (3.51)$$

Nếu vận tốc phản ứng lại phụ thuộc bậc n ($n \neq 1$) vào nồng độ của một cấu tử A , ta có:

$$|v_A|.r = |v_A|.k.C_A^n = |v_A|.k.C_A^{0,n} (1 - U_A)^n \quad (3.52)$$

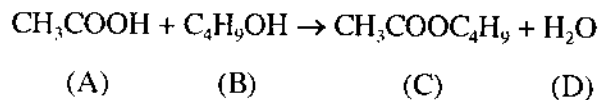
Và thời gian phản ứng cần thiết để đạt độ chuyển hoá U_A là :

$$t_R = \frac{1}{|v_A|.k.C_A^{0,n-1}} \int_0^{U_A} \frac{dU_A}{(1 - U_A)^n} = \frac{(1 - U_A)^{1-n} - 1}{|v_A|.k.C_A^{0,n-1} (n - 1)} \quad (3.53)$$

Thời gian phản ứng cần thiết để đạt được độ chuyển hoá U_A nào đó đối với một số phản ứng có qui luật động học thường gặp nhất được tính và cho trong nhiều tài liệu tham khảo.

Ví dụ 3.1:

Phản ứng tổng hợp butylacetat xảy ra ở 100°C trong 1 thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn :



nhờ có xúc tác axit sulfuric (với lượng là 0,032% khối lượng). Hỗn hợp phản ứng ban đầu theo tỷ lệ 1 mol CH_3COOH : 4,97 mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Khối lượng riêng trung bình của hệ xem như không đổi ($\rho = \rho_0 = 750 \text{ kg/m}^3$).

Khối lượng mol của các chất là :

$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,116 \text{ kg/mol}$$

$$M_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 0,074 \text{ kg/mol}$$

$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,060 \text{ kg/mol}$$

Vận tốc phản ứng phụ thuộc bậc 2 vào nồng độ axit acetic, nghĩa là :

$$|r_A| = k.C_A^2 \quad \text{với } k = 2,9.10^{-7} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

Hãy tính :

1. Thời gian phản ứng t_R để đạt $U_R = 0,5$.

Bảng 3.1. Thời gian phản ứng cân thiết phụ thuộc vào độ chuyển hoá tính cho một mô tả động học thường gặp.
Quá trình phản ứng là đẳng nhiệt, đẳng tích và k_1, k_2

Phản ứng	$r =$	Thời gian phản ứng $t =$
1) $ v_A A + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A$	$\frac{-1}{k v_A } \ln(1 - U_A)$
2) $ v_A A + \dots \rightarrow \dots \rightarrow$	$k c_A^n, n \neq 1$	$\frac{(1 - U)^{1-n} - 1}{k v_A (c_A^0)^{n-1}(n-1)}$
3) $ v_A A + \dots \rightarrow \dots \rightarrow$	k (phản ứng bậc 0)	$\frac{c_A^0 U_A}{k v_A }$
4) $ v_A A + v_B B + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A, c_B, c_A \neq c_B$	$\frac{1}{k(c_A^0 v_B - c_B^0 v_A)} \ln \frac{c_B^0 v_A (1 - U_A)}{c_B^0 v_A - c_A^0 v_B U_A}$
5) $ v_A A + v_B B + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A^2 c_B$	$\frac{1}{k(c_B^0 v_A - c_A^0 v_B)} \left(\frac{U_A}{c_A^0(1 - U_A)} + \frac{ v_B }{c_A^0 v_B - c_B^0 v_A } \ln \frac{c_B^0 v_A - c_A^0 v_B U_A}{c_B^0 v_A (1 - U_A)} \right)$
6) $A + B + C \dots \rightarrow \dots$	$k c_A c_B c_C$	$\frac{1}{k} \left[\frac{1}{(c_A^0 - c_B^0)(c_A^0 - c_C^0)} \ln \frac{1}{1 - U_A} + \frac{1}{(c_B^0 - c_A^0)(c_B^0 - c_C^0)} \ln \frac{c_B^0}{c_B^0 - c_A^0} U_A + \frac{1}{(c_C^0 - c_A^0)(c_C^0 - c_B^0)} \ln \frac{c_C^0}{c_C^0 - c_A^0} U_A \right]$
7) $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} P$	$k_1 c_A - k_2 c_P = k_1 \left(c_A - \frac{c_P}{K_c} \right)$	$\frac{K_c}{k_1(1 + K_c)} \ln \frac{K_c c_A^0 - c_P^0}{K_c c_A^0 - c_P^0 - (1 + K_c) c_A^0 U_A}$

2. Thể tích cần thiết của vùng phản ứng để đạt năng suất sản xuất $100 \text{ kg/h} = 862,1 \text{ mol/h} = 0,2385 \text{ mol/s}$ butyl acetat, thời gian nạp liệu, đun nóng sơ bộ, tháo sản phẩm, làm sạch thiết bị là 1800 s/mẻ .

GIẢI:

Rõ ràng với vận tốc phản ứng phụ thuộc bậc 2 vào nồng độ cấu tử A, để giải bài toán ta phải sử dụng phương trình (3.53), ta có:

$$t_R = \frac{1}{|v_A|k.C_A^0} \cdot \int_0^{U_A} \frac{dU_A}{(1 - U_A)^2}$$

+, Tính C_A^0 : nồng độ ban đầu của cấu tử A (axit acetic)

$$C_A^0 = \frac{n_A^0}{V_R^0} \text{ với } V_R^0 = \frac{\sum m_i^0}{\rho_0} = \frac{\sum n_i^0 \cdot M_i}{\rho_0}$$

$$C_A^0 = \frac{n_A^0 \cdot \rho^0}{\sum n_i^0 \cdot M_i} = \frac{1.750}{4,97 \cdot 0,074 + 1,0 \cdot 0,60} = 1753,2 \text{ mol/m}^3$$

$$\begin{aligned} t_R &= \frac{1}{|v_A|k.C_A^0} \cdot \int_0^{U_A} \frac{dU_A}{(1 - U_A)^2} = \frac{1}{|v_A|k.C_A^0} \cdot \frac{1}{(1 - U_A)} \Big|_0^{U_A} \\ &= \frac{1}{|v_A|k.C_A^0} \cdot \frac{U_A}{(1 - U_A)} = \frac{1}{(2,9 \cdot 10^{-7}) \cdot 1.1753,2} \cdot \frac{0,5}{1 - 0,5} = 32,78 (\text{phút}) \\ &= 0,546 (\text{h}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_R &= \frac{n_p \left(\frac{|v_k|}{v_A} \right)}{C_k^0} \cdot \frac{\rho^0 (t_R + t_{ch})}{\rho U_k} \\ &= \frac{0,2395}{1753,2} \cdot \frac{1967 + 1800}{0,5} = 1,029 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Thể tích đó của vùng phản ứng tương ứng với 1 phần hình trụ $D = 1 \text{ m}$ và chiều cao $1,31 \text{ m}$. Thể tích thiết bị nhỏ nhất phải là:

$$V_{TB} = \frac{4}{3} V_R = \frac{4}{3} \cdot 1,029 \text{ m}^3 = 1,4 \text{ m}^3.$$

Như đã trình bày, trong thiết khuấy lý tưởng đẳng nhiệt làm việc gián đoạn, chẳng những nhiệt độ là như nhau tại mọi điểm của không gian phản ứng và còn không đổi theo thời gian ($dT/dt = 0$) cho nên nếu như $C_p = C_p^0 = \text{const}$, từ phương trình cân bằng nhiệt (3.41) ta có:

$$k_w \cdot F_w (T - \bar{T}_w) = V_R \cdot \sum_j r_j \cdot (-\Delta_R \cdot H_j) \quad (3.54)$$

Toàn bộ nhiệt lượng toả ra hay thu vào do phản ứng hoá học được trao đổi một cách hoàn toàn nhờ bề mặt truyền nhiệt gián tiếp F_w , nhưng nhiệt lượng đó thật ra không đồng đều theo thời gian tiến hành quá trình, nghĩa là ban đầu nhiệt lượng toả ra theo phản ứng hoá học sẽ rất lớn hơn so với trong thời gian cuối của quá trình, vì vậy chất tải nhiệt cũng phải được điều chỉnh một cách tương ứng, đảm bảo tính đẳng nhiệt cho phản ứng.

Với các phản ứng toả nhiệt có thể làm nguội bằng chất lỏng sôi, khi đó:

$$\bar{T}_w = T_1 = T_2 \quad (3.55)$$

(T_1, T_2 là nhiệt độ chất lỏng làm nguội vào và ra khỏi thiết bị làm nguội).

Trường hợp làm nguội bằng truyền nhiệt đối lưu :

$$\Delta T_{TB} = T - \bar{T}_w = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T - T_1}{T - T_2}} \quad (3.56)$$

Khi $0,7 \leq \frac{T - T_1}{T - T_2} \leq 1,6$ thì như đã biết, có thể lấy nhiệt độ trung bình theo trung bình

cộng:
$$\bar{T}_w = \frac{T_2 + T_1}{2} \quad (3.57)$$

Lập cân bằng nhiệt cho dòng chất tải nhiệt, ta có:

$$V_w \cdot \rho_w \cdot C_w \cdot (T_{w2} - T_{w1}) = k_w \cdot F_w \cdot (T - \bar{T}_w) \quad (3.58)$$

trong đó :

V_w, ρ_w, C_w là lưu lượng dòng thể tích, khối lượng riêng và nhiệt dung riêng của chất tải nhiệt.

Sử dụng phương trình (3.57) tính được nhiệt độ trung bình của chất tải nhiệt:

$$\bar{T}_w = \frac{k_w \cdot F_w \cdot T + 2 \cdot V_w \cdot \rho_w \cdot C_w \cdot T_{w1}}{k_w \cdot F_w + 2 \cdot V_w \cdot \rho_w \cdot C_w} \quad (3.59)$$

Từ phương trình (3.54), ta cũng thấy rằng trong chế độ làm việc đẳng nhiệt ($T = \text{const}$) tương ứng với tiến trình của phản ứng hoá học, nhiệt độ trung bình của chất tải nhiệt $\bar{T}_w$ sẽ phải thay đổi, vì vậy để đảm bảo điều khiển nhiệt độ của hệ, phải thay đổi nhiệt độ đầu vào hoặc thay đổi lưu lượng của chất tải nhiệt.

Người ta cũng có thể làm ngược (điều khiển nhiệt độ phản ứng) bằng cách cho bay hơi một phần dung môi trong hỗn hợp rồi ngưng tụ lại và cho quay về thiết bị phản ứng, đây là một phương thức điều khiển nhiệt độ *tin cậy và được sử dụng rộng rãi* trong thực tế công nghiệp.

2.5. Tính toán thiết bị khuấy lý tưởng, đẳng nhiệt, gián đoạn khi xảy ra một hệ phản ứng phức tạp

2.5.1 Phản ứng thuận nghịch

Thực ra phản ứng thuận nghịch cũng thuộc loại hệ gồm các phản ứng đơn giản cùng xảy ra, chẳng hạn có:



Với phương trình động học:

$$R = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D = k_1 (C_A C_B - \frac{1}{K_C} C_C C_D) \quad (3.61)$$

trong đó $K_C = k_1/k_2$ là hằng số cân bằng của phản ứng.

Xem cấu tử A là cấu tử chìa khoá, và phản ứng không thay đổi thể tích, ta biểu diễn nồng độ tất cả các cấu tử theo độ chuyển hoá cấu tử A, U_A và ta được:

Xây dựng các cân bằng mol các cấu tử:

$$C_A = C_A^o - v_A \xi \iff \xi = \frac{C_A^o - C_A}{v_A} = \frac{C_A^o \cdot U_A}{v_A}$$

$$C_B = C_B^o - v_B \xi$$

$$C_C = C_C^o + v_C \xi$$

$$C_D = C_D^o + v_D \xi$$

hoặc một cách tổng quát có thể viết : $C_i = C_i^o + \frac{v_i}{v_K} C_K^o U_K$

và:
$$dn_i = \frac{|v_i|}{|v_K|} n_K^o . dU_K$$

Vì vậy ta có:

$$C_A = C_A^o (1 - U_A) ; C_B = C_B^o - \frac{|v_B|}{|v_A|} C_A^o \cdot U_A$$

$$C_C = C_C^o + \frac{|v_C|}{|v_A|} C_A^o \cdot U_A \quad ; \quad C_D = C_D^o + \frac{|v_D|}{|v_A|} C_A^o \cdot U_A \quad (3.62)$$

Đem thay các biểu thức (3.62) vào phương trình (3.46) và tích phân:

$$t_R = \frac{C_A^o}{k_1 |v_A|} \cdot \int_0^{U_A} \frac{dU_A}{C_A^o (1 - U_A) \left(C_B^o - \frac{|v_B|}{|v_A|} C_A^o U_A \right) - \frac{1}{K_C} \left(C_C^o + \frac{|v_C|}{|v_A|} C_A^o U_A \right) \left(C_D^o + \frac{|v_D|}{|v_A|} C_A^o U_A \right)}$$

$$t_R = \frac{C_A^o}{k_1 |v_A| \sqrt{b^2 - 4ad}} \ln \left[\frac{(2aU_A + b - \sqrt{b^2 - 4ad})(b + \sqrt{b^2 - 4ad})}{(2aU_A + b + \sqrt{b^2 - 4ad})(b - \sqrt{b^2 - 4ad})} \right] \quad (3.63)$$

trong đó:

$$a = (C_A^o)^2 \left(\frac{|v_B|}{|v_A|} - \frac{1}{K_C} \frac{|v_D| |v_C|}{|v_A|^2} \right) \quad (3.64)$$

$$b = -C_A^o \left(C_B^o + C_A^o \frac{|v_B|}{|v_A|} + \frac{C_C^o}{K_C} \frac{|v_D|}{|v_A|} + \frac{C_D^o}{K_C} \frac{|v_C|}{|v_A|} \right) \quad (3.65)$$

$$d = C_A^o C_B^o - \frac{C_C^o C_D^o}{K_C} \quad (3.66)$$

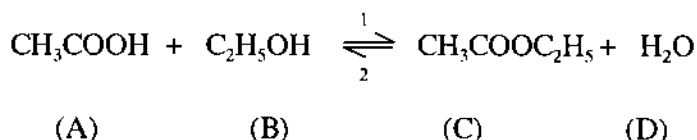
$$K_C = k_1/k_2$$

Với $C_A^o = C_B^o, C_D^o = C_C^o = 0, |v_A| = |v_B| = |v_C| = |v_D| = 1$ thì thời gian phản ứng cần thiết để đạt độ chuyển hoá U_A là:

$$t_R = \frac{\sqrt{K_C}}{2k_1 \cdot C_A^o} \ln \left[\frac{\sqrt{K_C} + (1 - \sqrt{K_C})U_A}{\sqrt{K_C} - (1 - \sqrt{K_C})U_A} \right] \quad (3.67)$$

Ví dụ 3.2:

Cần phải chế tạo hàng ngày 50 T (= 23,674 kmol/h) ethyl acetate từ axit acetic và etanol trong một thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn.



Trong môi trường có nước và có HCl (làm xúc tác), biểu thức động học của phản ứng ở 100°C là:

$$r = k_1(C_A C_B - C_C C_D / K_C)$$

trong đó:

$$k_1 = 7,93 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kmol.s}; K_C = 2,93$$

$$C_A^0 = 3,91 \text{ kmol/m}^3 \quad C_B^0 = 10,20 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_C^0 = 0 \text{ và } C_D^0 = 17,56 \text{ kmol/m}^3$$

Độ chuyển hoá axit acetic cần phải đạt là 0,35. Thời gian tháo nạp liệu,... là 1 giờ, khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng xem như không đổi. Hãy tính thể tích vùng phản ứng cần thiết?

GIẢI:

Từ phương trình thời gian phản ứng (3.63) ở trên, ta có:

$$a = 3,91^2(1 - 1/2,93) = 10,07$$

$$b = -3,91(10,20 + 3,91 + 0 + 17,56/2,93) = -78,60$$

$$d = 3,91 \cdot 10,20 - 0 = 39,88$$

$$\sqrt{b^2 - 4ad} = 67,62$$

$$t_R = \frac{3,91 \cdot 10^6 \cdot 2,303}{7,93 \cdot 67,62} \log \left[\frac{(2 \cdot 10,07 \cdot 0,35 - 78,60 - 67,62)(-78,60 + 67,62)}{(2 \cdot 10,07 \cdot 0,35 - 78,60 + 67,62)(-78,60 - 67,62)} \right]$$

$$= 7123 \text{ (sec)} \approx 2\text{h}$$

Thể tích phản ứng cần thiết tính được từ công thức

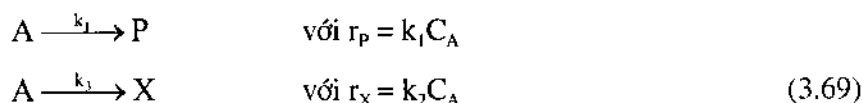
$$V_R = \dot{n}_p \frac{(|v_K|/v_p) \rho^0}{C_K^0 \rho} \cdot \frac{(t_R + t_{ch})}{U_K}$$

$$V_R = \frac{23,674 \text{ kmol/h} \cdot 3\text{h}}{3,91 \text{ kmol/h} \cdot 0,35} = 51,9 \text{ m}^3$$

2.5.2 Phản ứng song song

Trong thực tế thường có những phản ứng phụ không mong muốn xảy ra song song với phản ứng chính, và dĩ nhiên cũng tạo ra những sản phẩm phụ không mong muốn. Điển hình là phản ứng dehydrate hoá rượu để sản xuất olefin nhưng lại tạo thành cả các aldehyd, do phản ứng khử hydro.

Chẳng hạn có phản ứng song song bậc 1, chuyển hoá nguyên liệu A thành sản phẩm chính P và sản phẩm phụ không mong muốn X



Tỷ số giữa vận tốc tạo thành 2 sản phẩm P và X là:

$$\frac{r_P}{r_X} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(k_o)_1}{(k_o)_2} \cdot e^{-(E_1-E_2)/RT} \quad (3.70)$$

trong đó E_1, E_2 : là năng lượng hoạt hoá tương ứng của 2 phản ứng.

Từ phương trình(3.70) thấy rằng, nếu như $E_1 = E_2$ thì tương quan tốc độ của hai phản ứng song song trên hoàn toàn không phụ thuộc vào nhiệt độ. Nếu như $(k_o)_1 > (k_o)_2$ và $E_1 < E_2$ thì sẽ tồn tại một nhiệt độ T_R mà tại đó ta sẽ có: $k_1 = k_2 = k_R$ và dĩ nhiên là sẽ có: $r_P = r_X$: nhiệt độ giới hạn đó tính được từ phương trình (3.70), và có:

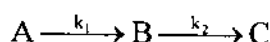
$$T_R = \frac{E_1 - E_2}{R \ln \frac{(k_o)_1}{(k_o)_2}} \quad (3.71)$$

Và nếu như $(k_o)_1 > (k_o)_2$ và $E_1 > E_2$ thì với $T > T_R$ ta sẽ có $r_P/r_X > 1$ và $T < T_R$ ta có $r_P/r_X < 1$.

Nếu như phản ứng phụ lại có bậc khác với bậc của phản ứng chính thì phải điều khiển quá trình thông qua điều khiển nồng độ: phản ứng có bậc thấp hơn sẽ có lợi hơn khi nồng độ thấp và ngược lại.

2.5.3. Phản ứng nối tiếp (phản ứng từng bậc)

Trường hợp đơn giản nhất của phản ứng nối tiếp (phản ứng từng bậc) là một chất phản ứng A nào đó sẽ chuyển hoá qua một sản phẩm trung gian B rồi chuyển hoá tiếp đến sản phẩm C.



$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B$$

Nếu như $C_B^o = C_C^o = 0$ ta có:

$$C_A = C_A^o \cdot e^{-k_1 t} \quad (3.72 a)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_A^o}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (3.72 b)$$

$$C_C = C_A^o \left[1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right] \quad (3.72 c)$$

Nếu như sản phẩm mong muốn là B thì cần phải tìm một thời gian phản ứng tối ưu để đạt nồng độ C_B cực đại ($t_{CB\max}$).

Ta vi phân phương trình (3.72 b) theo thời gian và có:

$$t_{CB,\max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (k_1 \neq k_2) \quad (3.73)$$

Thay (3.73) trở lại vào phương trình (3.72 b), ta có:

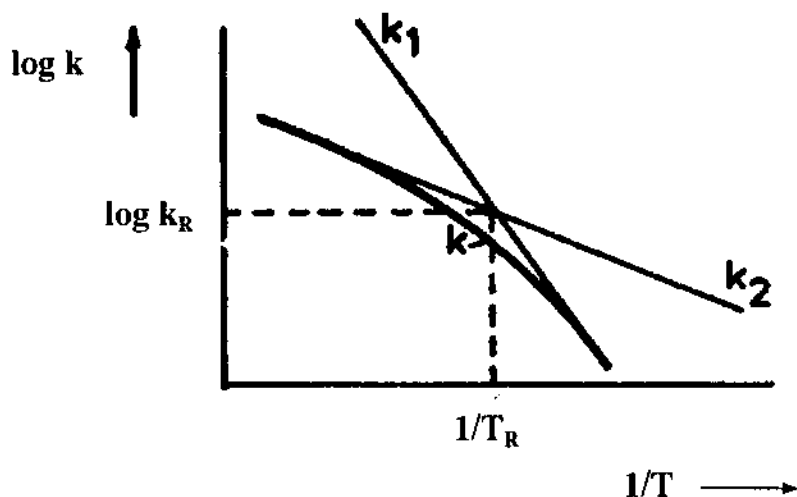
$$C_{B,\max} = C_A^0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{k_1/(k_1-k_2)} \quad (3.74)$$

Nếu như hằng số vận tốc của phản ứng này lại rất lớn hơn hằng số vận tốc của phản ứng kia, thì các biểu thức (3.72 c) trở nên đơn giản hơn như sau:

$$C_C = C_A^0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{nếu như } k_1 \gg k_2 \quad (3.75)$$

$$C_C = C_A^0 (1 - e^{-k_2 t}) \quad \text{nếu như } k_2 \gg k_1 \quad (3.76)$$

Điều đó có nghĩa là vận tốc hình thành sản phẩm cuối cùng là chậm nhất và cũng có nghĩa là sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số vận tốc nhỏ hơn sẽ có vai trò quyết định đối với sự phụ thuộc nhiệt độ của phản ứng tổng thể. Nếu như hai phản ứng có năng lượng hoạt hoá khác nhau, thì có thể trong miền nhiệt độ này có $k_1 \gg k_2$ và trong miền nhiệt độ khác có $k_1 \ll k_2$ như ở hình 3.4 đã cho thấy, trong đó biểu diễn $\lg k_1$ và $\lg k_2$ như là hàm số của nghịch đảo nhiệt độ $1/T$. Và logarit của hằng số vận tốc hiệu dụng k , đo được (đường cong đậm) trong miền lân cận của $1/T_R$ là không phụ thuộc tuyến tính với $1/T$. Trong đó, T_R là nhiệt độ mà ở đó ta có $k_1 = k_2 = k_R$. Với $T > T_R$, $\lg k$ tiệm cận với các giá trị của $\lg k_2$ và $T < T_R$, $\lg k$ tiệm cận với $\lg k_1$.



Hình 3.4. Đường cong biểu diễn giá trị logarit của hằng số vận tốc k đo được như là hàm số của nghịch đảo nhiệt độ $1/T$ với phản ứng nối tiếp $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ với $(k_0)_1 > (k_0)_2$; $E_1 > E_2$.

2.5.4. Hiệu suất và độ lựa chọn khi xảy ra một hệ phản ứng phức tạp

Đối với những hệ phản ứng phức tạp: phản ứng song song và phản ứng nối tiếp – ngoài những sản phẩm mong muốn còn tạo nên những sản phẩm phụ và người ta luôn tìm cách hướng tới việc nâng cao hiệu suất của sản phẩm mong muốn. Như đã biết, hiệu suất A_p của sản phẩm P là lượng sản phẩm đó thu được so với lượng lớn nhất có thể đạt được theo lý thuyết từ nguyên liệu A nào đó, nghĩa là:

$$A_p = \frac{n_p - n_p^o}{n_A^o} \cdot \frac{|v_A|}{v_p} = \frac{C_p \cdot V_R - C_p^o \cdot V_R^o}{C_A^o \cdot V_R^o} \frac{|v_A|}{v_p} \quad (3.77)$$

Độ lựa chọn S_p là tỷ số giữa lượng sản phẩm P tạo thành so với lượng nguyên liệu A đã chuyển hoá:

$$S_p = \frac{n_p - n_p^o}{n_A^o - n_A} \frac{|v_A|}{v_p} = \frac{C_p \cdot V_R - C_p^o \cdot V_R^o}{C_A^o \cdot V_R^o - C_A \cdot V_R} \frac{|v_A|}{v_p} \quad (3.78)$$

và đã có định nghĩa độ chuyển hoá U_A :

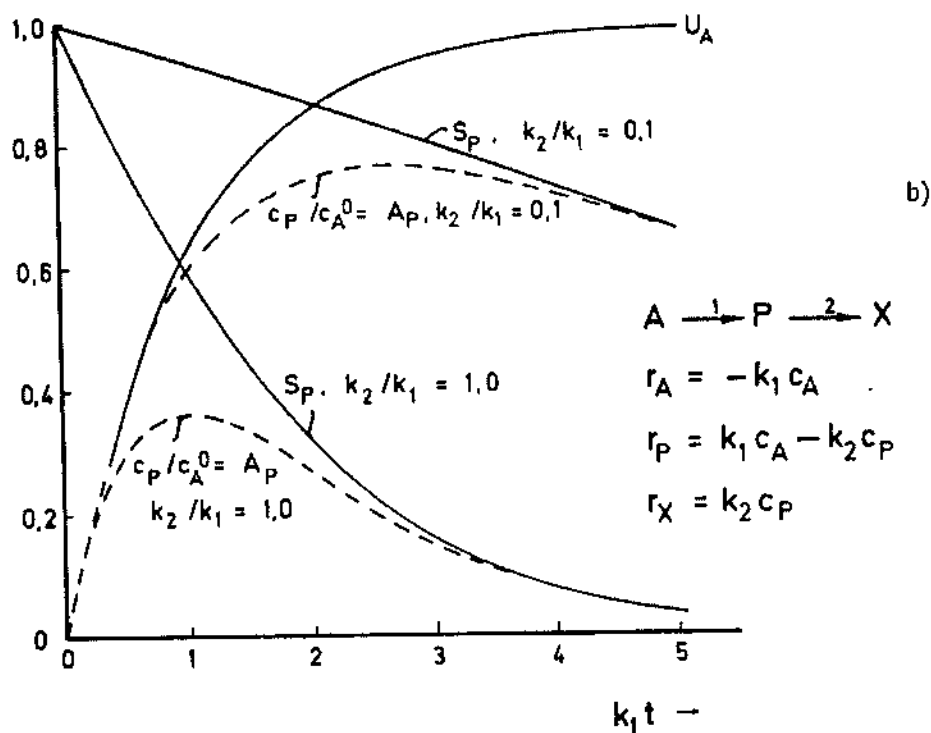
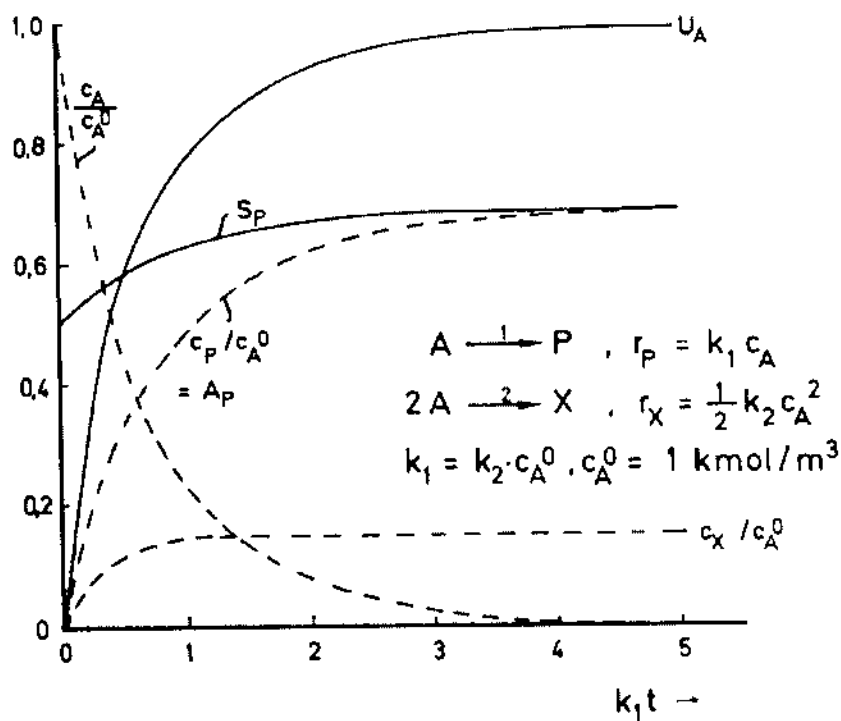
$$U_A = \frac{n_A^o - n_A}{n_A^o} = \frac{C_A^o \cdot V_R^o - C_A \cdot V_R}{C_A^o \cdot V_R^o} \quad (3.79)$$

$$\text{Cho nên} \quad A_p = S_p \cdot U_A \quad (3.80)$$

Như vậy hiệu suất sẽ đạt được cực trị, khi tích $S_p \cdot U_A$ đạt được trị số lớn nhất có thể. Biến thiên của hiệu suất A_p cũng như của độ lựa chọn S_p như là những hàm số của thời gian phản ứng đối với các phản ứng song song và phản ứng nối tiếp là khác nhau. Sản phẩm mong muốn ký hiệu là P, còn sản phẩm phụ không mong muốn ký hiệu là X, ngoài ra ở ví dụ này xem $V_R = \text{const}$ và $C_p^o = 0$.

Hình 3.5 a cho thấy sự phụ thuộc của A_p , S_p và U_A vào thời gian phản ứng t cũng như $k_1 t$. Với hệ phản ứng song song, trong đó phản ứng tạo thành sản phẩm chính P với $r_p = k_1 \cdot C_A$ và phản ứng tạo sản phẩm không mong muốn X với $r_x = \frac{1}{2} k_2 C_A^2$. Ngoài ra chấp nhận giả thiết $k_1 = k_2 C_A^o$. Khi chất phản ứng A chuyển hoá thì cả P và X đều hình thành. Bắt đầu phản ứng, độ lựa chọn $S_p = 0,5$ và tăng lên theo độ chuyển hoá U_A . Hiệu suất A_p cũng tương tự. Khi $U_A = 1$ cả hiệu suất A_p và độ lựa chọn cũng đạt cực đại.

Và phản ứng nối tiếp $A \xrightarrow{1} P \xrightarrow{2} X$ trong đó cả 2 bậc chuyển hoá đều là những phản ứng bậc 1, đường biểu diễn A_p , S_p và U_A như là hàm số của $k_1 t$ như ở hình 3.5 b cho 2 trường hợp $k_2/k_1 = 0,1$ và $k_2/k_1 = 1$. Bắt đầu phản ứng $S_p = 1$ và khi U_A tăng, S_p giảm; còn A_p thì đạt cực trị càng cao, khi k_2/k_1 càng nhỏ.



Hình 3.5. Hiệu suất A_P , độ lựa chọn S_P và độ chuyển hoá U_A :

a) của hệ phản ứng song song;

b) của hệ phản ứng nối tiếp.

2.6. Tính toán thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn không đẳng nhiệt

2.6.1. Quá trình phản ứng đoạn nhiệt

Khi phản ứng hoá học xảy ra trong một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn và đoạn nhiệt, trong phương trình cân bằng nhiệt của quá trình (3.41) sẽ không có số hạng $k_w \cdot F_w (\bar{T}_w - T)$ đặc trưng cho nhiệt lượng được trao đổi với hệ.

Trường hợp các cấu tử trong hệ chỉ được chuyển hoá trong một phản ứng độc lập (hệ chỉ có một phản ứng) thì:

$\sum (-\Delta_R H_j) r_j = r(-\Delta_R H)$, do đó cân bằng nhiệt là:

$$\frac{d(C_p \cdot T)}{dt} = \frac{V_R}{m_R} r(-\Delta_R H) = \frac{r(-\Delta_R H)}{\rho} \quad (3.81)$$

đem thế biểu thức động học từ phương trình cân bằng chất (3.36) : $r = \frac{C_K^0}{|v_K|} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \frac{dU_K}{dt}$ vào phương trình (3.81) ta có:

$$d(C_p \cdot T) = \frac{C_K^0 (-\Delta_R H)}{\rho^0 |v_K|} dU_K \quad (3.82)$$

Nếu như $\rho^0 = \rho = \text{const}$ và bỏ qua sự phụ thuộc nhiệt độ của $\Delta_R H$ (enthalpie của phản ứng), tích phân phương trình (3.82) ta có:

$$T = T^0 + \frac{C_K^0 (-\Delta_R H)}{\rho^0 C_p |v_K|} U_K \quad (3.83)$$

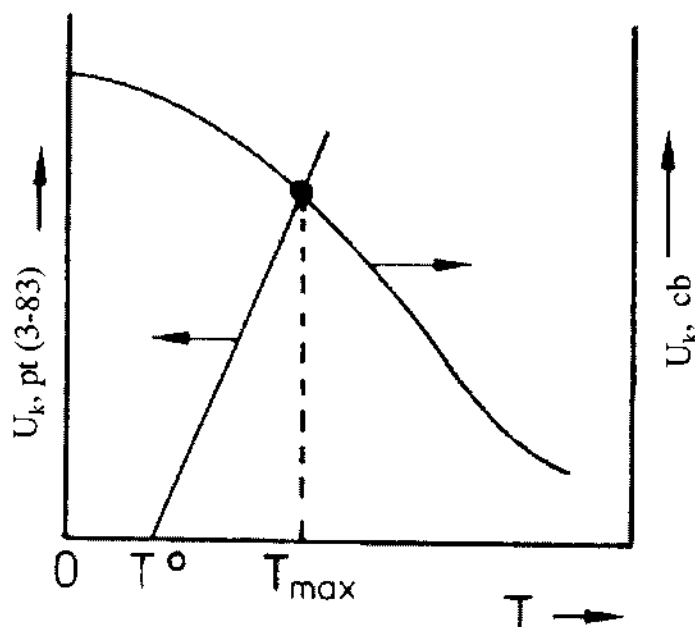
(ở đây, T^0 là nhiệt độ của hệ khi $t = 0$ và $U_K = 0$). Phương trình (3.83) cho thấy nhiệt độ của khối phản ứng trong thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng, hoạt động gián đoạn và đoạn nhiệt tỷ lệ thuận với độ chuyển hoá U_K . Với một phản ứng toả nhiệt không thuận nghịch, nhiệt độ khối phản ứng sẽ đạt cực đại khi $U_K = 1$:

$$T_{\max} = T^0 + \frac{C_K^0 (-\Delta_R H)}{\rho^0 C_p |v_K|} = T^0 + \Delta T_d \quad (3.84)$$

$$\text{với} \quad \Delta T_d = \frac{C_K^0 (-\Delta_R H)}{\rho^0 C_p |v_K|} \quad (3.85)$$

là độ tăng nhiệt độ tối đa khi quá trình là đoạn nhiệt.

Trường hợp phản ứng toả nhiệt, thuận nghịch, nhiệt độ cực đại có thể đạt được của hệ được xác định bằng điểm cắt nhau của đường cong $U_K = f(T)$ và $U_{KCB} = f(T)$, với U_{KCB} là độ chuyển hoá cân bằng.



Hình 3.6: Xác định nhiệt độ cực đại cho hệ phản ứng thuận nghịch toả nhiệt xảy ra trong thiết bị khuấy lý tưởng, đoạn nhiệt.

Thời gian cần thiết để tiến hành quá trình phản ứng trong một thiết bị khuấy lý tưởng, làm việc gián đoạn, đoạn nhiệt để đạt một độ chuyển hoá yêu cầu và do đó thể tích thiết bị cần thiết để đạt một năng suất sản phẩm nào đó, như đã biết được tính từ phương trình cân bằng chất (3.36), bằng tích phân ta có:

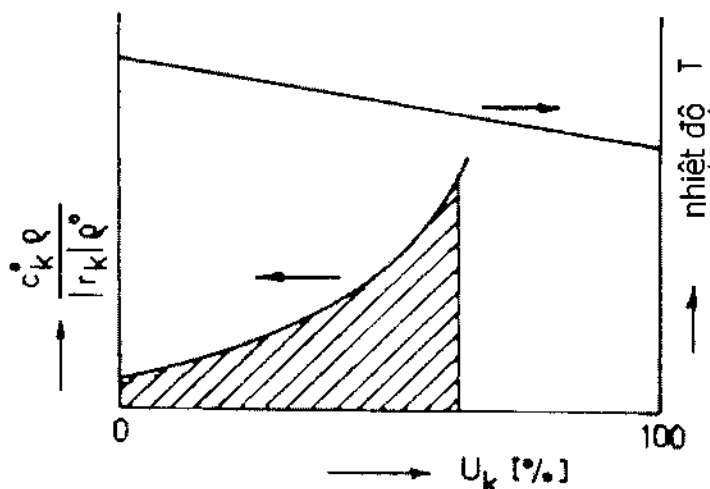
$$t_R = \frac{C_K^o}{\rho^o} \int_0^{U_K} \rho \frac{dU_K}{|r_K|} \quad (3.86)$$

Khác hẳn với ở quá trình đẳng nhiệt, ở đây nhiệt độ của hệ là một hàm của độ chuyển hoá (3.83) và vận tốc phản ứng trở nên một hàm phức tạp của độ chuyển hoá và do đó của thời gian phản ứng. Bài toán không thể giải bằng giải tích mà chỉ bằng các phương pháp số hay đồ thị.

Bằng phương pháp đồ thị, trước hết phải tính nhiệt độ T của khối phản ứng như là hàm số của độ chuyển hoá U_K , tương ứng với các giá trị của nhiệt độ T và độ chuyển hoá U_K đó, người ta tính được hằng số vận tốc phản ứng $k(T)$ và do đó $|r_K| = f(T, U_K)$. Ngoài ra cũng tính được khối lượng riêng của khối phản ứng $\rho = f(T, U_K)$.

Xây dựng đồ thị $\frac{C_K^o}{r_K} \cdot \frac{\rho}{\rho_o}$ phụ thuộc vào U_K , tính được thời gian phản ứng cần thiết là

diện tích bị chắn bởi đường cong $\frac{C_K^o}{r_K} \cdot \frac{\rho}{\rho_o} - U_K$ với hai tung độ $U_K = 0$ và $U_K = U_K^E$. Thể tích vùng phản ứng tính bằng sử dụng thời gian phản ứng t_R tìm được bằng phương trình (3.44).



Hình 3.7: Giải phương trình (3.86) bằng đồ thị.

2.6.2. Quá trình phản ứng đa nhiệt

Ở các quá trình đa nhiệt, một phần nhiệt lượng sinh ra hay tiêu hao do phản ứng hoá học được trao đổi với khối phản ứng thông qua một bề mặt trao đổi nhiệt nào đó. Nếu như trong hệ chỉ có một phản ứng hoá học, nghĩa là: $\sum r_j(-\Delta_R H_j) = r(-\Delta_R H)$ thì cân bằng nhiệt của quá trình sẽ là:

$$\frac{d(C_p T)}{dt} = \frac{k_w \cdot F_w}{m_R} (\bar{T}_w - T) + \frac{r(-\Delta_R H)}{\rho} \quad (3.87)$$

Từ cân bằng chất như phương trình (3.36), nghĩa là:

$$\frac{dU_K}{dt} = \frac{1}{C_K^o} \frac{\rho}{\rho_o} \cdot r |v_K|$$

ta có:

$$r = \frac{C_K^o}{|v_K|} \cdot \frac{\rho}{\rho_o} \cdot \frac{dU_K}{dt}$$

Vì vậy:

$$\frac{d(C_p T)}{dt} = \frac{k_w \cdot F_w}{m_R} (\bar{T}_w - T) + \frac{C_K^o}{\rho_o} \frac{(-\Delta_R H)}{|v_K|} \cdot \frac{dU_K}{dt} \quad (3.88)$$

Phương trình cân bằng nhiệt phải được giải đồng thời trong một hệ thống phương trình vi phân cùng với các phương trình cân bằng chất (3.36) bằng các phương pháp số.

Để hiểu biết về nguyên tắc giải bài toán ta lấy một trường hợp đơn giản:

$$\rho = \rho^o = \text{const}$$

$$C_p = \text{const}$$

$\bar{T}_w = \text{const}$ và bỏ qua sự phụ thuộc nhiệt độ của nhiệt phản ứng, và xem trong hệ chỉ có một phản ứng hoá học bậc 1

$$|v_K| r_K = k C_K = k \cdot C_K^0 (1 - U_K) = k_0 e^{-E/RT} C_K^0 (1 - U_K) \quad (3.89)$$

Ngoài ra xem các đại lượng: hệ số truyền nhiệt k_w , bề mặt trao đổi nhiệt riêng tính cho một đơn vị thể tích khối phản ứng F_w/V_R , nhiệt độ trung bình của chất tải nhiệt T_w , nhiệt độ và nồng độ ban đầu T^0 , C_K^0 của cấu tử phản ứng như đã biết.

Với những điều kiện trên, đem bài toán về dạng giản đơn hơn, ta có thể viết phương trình vi phân cân bằng chất (3.36) và phương trình vi phân cân bằng nhiệt (3.88) thành các phương trình sai phân:

$$\frac{\Delta U_K}{\Delta t} = k_0 e^{-E/R\bar{T}} (1 - \bar{U}_K) \quad (3.90)$$

$$\text{và} \quad \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{k_w \cdot F_w}{m_R C_p} (\bar{T}_w - \bar{T}) + \frac{C_K^0}{\rho^0 C_p} \frac{(-\chi \Delta_R H)}{|v_K|} \cdot \frac{\Delta U_K}{\Delta t} \quad (3.91)$$

Để giải hệ phương trình sai phân này, người ta xuất phát từ nhiệt độ ban đầu T^0 và độ chuyển hoá ban đầu $U_K = 0$, rồi chọn lấy một khoảng chênh lệch nhỏ: $\Delta T_1 = T_1 - T^0$

$$\bar{T}_1 = T^0 + \frac{\Delta T_1}{2}$$

rồi tính $k = k_0 \cdot e^{-E/R\bar{T}_1}$ và tính được $\left(\frac{\Delta U_K}{\Delta t}\right)_1$ và thay vào phương trình (3.91). Vì ΔT_1 đã được chọn và tất cả các đại lượng còn lại cũng đều đã biết, cho nên có thể tính lại được giá trị ΔT_1 này bằng phương trình (3.90) tính được giá trị gần đúng tốt hơn:

$$(\Delta \Delta_K)_1 = (U_K)_1 - U_K^0 = (U_K)_1$$

(Độ chuyển hóa trung bình trong bước thứ nhất là: $\bar{U}_K = (U_K)_1 / 2$ với $(U_K)_1$ là độ chuyển hoá ở cuối bước thứ nhất). Với giá trị đó lại lập lại quá trình tính toán và tính được giá trị gần đúng thứ hai của ΔT_1 và cứ như vậy cho đến khi kết quả tính được không sai khác nhau, sau đó người ta tính cho bước khác.

Ngày nay, việc giải các hệ phương trình theo kiểu này không còn là vấn đề lớn, vì sự phát triển của kỹ thuật tính toán đã rất cao, các loại hình bài toán trên có thể giải quyết nhanh chóng nhờ máy tính.

2.6.3. Không chế tối ưu nhiệt độ của quá trình

Với những phản ứng không thuận nghịch, vận tốc phản ứng và do đó năng suất của thiết bị sẽ cực đại ở nhiệt độ cao nhất có thể có trong điều kiện kinh tế kỹ thuật hiện hành. Điều đó cũng đúng cho các phản ứng thuận nghịch thu nhiệt.

Nhưng với các phản thuận nghịch toả nhiệt, yếu tố động học (vận tốc của phản ứng) lại mâu thuẫn với yếu tố nhiệt động (hiệu suất cân bằng của sản phẩm mong muốn), vì vậy trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn cần phải có một chế độ nhiệt tối ưu khi tiến hành một quá trình hoá học thuận nghịch, toả nhiệt.

Chẳng hạn có phản ứng:



với :

$$R_C = k_1 C_A^{|v_A|} C_B^{|v_B|} - k_2 \cdot C_C^{|v_C|} C_D^{|v_D|} \quad (3.93)$$

$$k_1 = (k_o)_1 e^{-E_1/RT} \quad k_2 = (k_o)_2 e^{-E_2/RT} \quad \text{và } E_2 > E_1.$$

Nếu như phản ứng xảy ra trong pha lỏng, ta xem nồng độ tổng của các cấu tử là không phụ thuộc nhiệt độ. Mô tả nồng độ của các cấu tử thông qua độ chuyển hoá, chẳng hạn của cấu tử A, ta có:

$$R_C = (k_o)_1 \cdot e^{-E_1/RT} (C_A^o)^{|v_A|} (1 - U_A)^{|v_A|} \left[C_B^o - \frac{|v_B|}{|v_A|} C_A^o \cdot U_A \right]^{|v_B|} - \\ - (k_o)_2 e^{-E_2/RT} \cdot \left(\frac{|v_C|}{|v_A|} \right)^{|v_C|} \cdot \left(\frac{|v_D|}{|v_A|} \right)^{|v_D|} (C_A^o)^{(|v_C|+|v_D|)} U_A^{(|v_C|+|v_D|)} \quad (3.94)$$

Nhiệt độ tối ưu tìm được tại cực trị của vận tốc phản ứng:

$$\frac{\partial R_C}{\partial T} = 0 \quad (3.95)$$

Tính ra ta có:

$$T_{TU} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{(k_o)_2}{(k_o)_1} \cdot \frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{\left(\frac{|v_C|}{|v_A|} \right)^{|v_C|} \left(\frac{|v_D|}{|v_A|} \right)^{|v_D|} (C_A^o)^{(|v_C|+|v_D|)} U_A^{(|v_C|+|v_D|)}}{(C_A^o)^{|v_A|} (1 - U_A)^{|v_A|} \left(C_B^o - \frac{|v_B|}{|v_A|} C_A^o U_A \right)^{|v_B|}} \right]} \quad (3.96)$$

Trường hợp đơn giản $|v_A| = |v_B| = |v_C| = |v_D| = 1$ thì:

$$T_{TU} = \frac{E_2 - E_1}{R \cdot \ln \left[\frac{(k_o)_2}{(k_o)_1} \cdot \frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{U_A^2}{(1 - U_A)^2} \right]} \quad (3.97)$$

Để tính toán một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng hoạt động gián đoạn với chế độ nhiệt tối ưu, ta tính nhiệt độ tối ưu: T_{TU} tương ứng với các độ chuyển hoá $U_A = 0,1; 0,2; \dots$ rồi xây dựng đồ thị $T_{TU} = f(U_A)$ tương ứng với các nhiệt độ tối ưu như là một hàm số của độ chuyển hoá U_A . Từ các cặp trị số phụ thuộc T_{TU} và U_A ta tính được vận tốc phản ứng $|R_A|$, từ đó xây dựng đồ thị $C_A^0/|R_A| = f(U_A)$, thời gian phản ứng cần thiết để đạt độ chuyển hoá U_A^E là phần diện tích giới hạn bởi đường cong $C_A^0/|R_A| - U_A$ với các tung độ $U_A = 0$ và $U_A = U_A^E$. Phương pháp hoàn toàn tương tự như với quá trình đoạn nhiệt. Thể tích thiết bị phản ứng V_R cần thiết để đạt một năng suất nào đó tính theo công thức (3.44).

2.6.4. Lựa chọn độ chuyển hoá tối ưu

Vận tốc phản ứng hoá học sẽ càng nhỏ khi phản ứng càng đi đến độ chuyển hoá hoàn toàn hoặc gần với độ chuyển hoá cân bằng (với các phản ứng thuận nghịch). Vì vậy, người ta không bao giờ tiến hành quá trình phản ứng cho đến hoàn toàn hay đến đạt trạng thái cân bằng.

Từ phương trình (3.43) ta đã có năng suất của một thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng gián đoạn, khi trong hệ chỉ có 1 phản ứng hoá học xảy ra (độ lựa chọn $s_p=1$):

$$\dot{n}_p = \frac{v_p}{|v_K|} \frac{n_K^0 U_K}{(t_R + t_{ch})} = \frac{v_p}{|v_K|} \frac{C_K^0 \cdot V_R^0 \cdot U_K}{(t + t_{ch})} \quad (3.43)$$

Khi năng suất $\dot{n}_p$ và chế độ nhiệt độ của thiết bị đã được ấn định, thì còn lại có thể chọn để tính là độ chuyển hoá, thể tích vùng phản ứng hay thời gian phản ứng.

Khi tích phân hệ phương trình cân bằng chất, cân bằng nhiệt, ta luôn luôn thu được một cặp giá trị tương ứng U_K và t_R . Vậy thì đến độ chuyển hoá nào, hay với thời gian phản ứng nào, năng suất của thiết bị sẽ cực đại. Như đã biết, điều kiện cực trị sẽ là:

$$\frac{d\dot{n}_p}{dt} = 0 \quad (3.98)$$

Ta có:

$$\begin{aligned} \frac{d\dot{n}_p}{dt} &= \frac{v_p}{|v_K|} \cdot C_K^0 \cdot V_R^0 \frac{d}{dt} \left(\frac{U_K}{t_R + t_{ch}} \right) \\ &= \frac{v_p}{|v_K|} C_K^0 \cdot V_R^0 \cdot \frac{(t_R + t_{ch}) dU_K - U_K dt}{(t_R + t_{ch})^2} \\ \frac{d\dot{n}_p}{dt} &= 0 \iff (t_R + t_{ch}) dU_K - U_K dt = 0 \end{aligned}$$

$$\frac{dU_K}{dt} = \frac{U_K}{t_R + t_{ch}} \quad (3.99)$$

Giá trị của độ chuyển hoá tối ưu $U_{K,ur}$ và do đó thời gian phản ứng tối ưu $t_{R,ur}$ để đạt được một năng suất sản xuất cực đại rõ ràng là tg của góc tạo thành bởi tiếp tuyến xuất phát từ điểm có hoành độ $-t_{ch}$ trên trục hoành với đường cong $U_K = f(t)$ (hình 3-8).

Người ta cũng có thể đặt thêm câu hỏi là: tiến hành phản ứng đến độ chuyển hoá nào thì giá thành sản xuất của 1 mol sản phẩm sẽ là thấp nhất

Nếu gọi K_1 là giá thành cho một đơn vị thời gian trong khi sản xuất, K_2 là giá thành cho một đơn vị thời gian trong khoảng thời gian chết, t_{ch} và K_3 là chi phí phụ chẳng hạn tính cho nạp liệu, cho các lao động phụ, thay xúc tác mới... thì tổng giá thành sẽ là K .

$$K = K_1 t + K_2 t_{ch} + K_3 \quad (3.100)$$

Giá thành cho 1 mol sản phẩm sẽ là:

$$K^* = \frac{K}{n_p} = \frac{(K_1 t + K_2 t_{ch} + K_3)}{\left(\frac{v_p}{|v_K|} \right) C_K^0 \cdot V_R \cdot U_K} \quad (3.101)$$

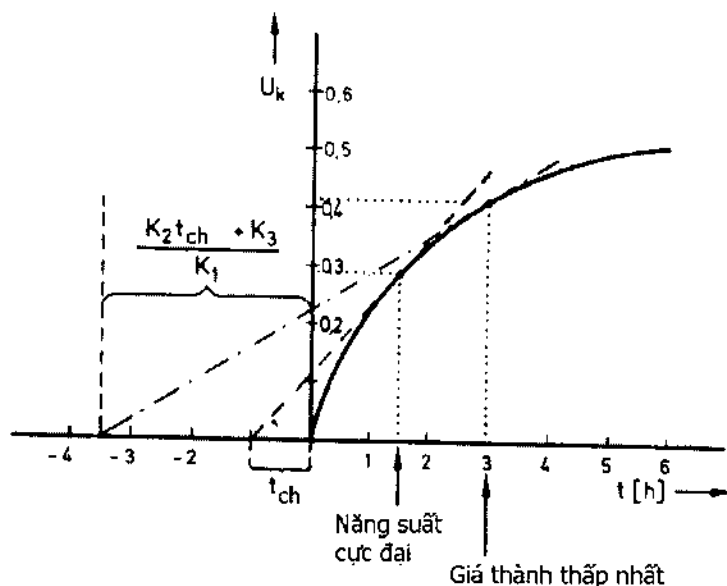
$$K^* \text{ chỉ có thể cực tiểu tại } \frac{dK^*}{dt} = 0 \quad (3.102)$$

Và khi đó có:

$$\frac{dU_K}{dt} = \frac{U_K}{t + (K_2 t_{ch} + K_3) / K_1} \quad (3.103)$$

Độ chuyển hoá U_K cũng như là thời gian phản ứng t_R tương ứng với giá thành 1 mol sản phẩm là thấp nhất, chính là tiếp điểm của tiếp tuyến xuất phát trên trục hoành tại điểm $-(K_2 t_{ch} + K_3)/K_1$, của đường cong $U_K = f(t)$.

Hình 3.8 cũng cho thấy $U_{K,ur}$ và $t_{R,ur}$ cho năng suất cực đại và giá thành cực tiểu là không trùng nhau.



Hình 3.8: Xác định độ chuyển hoá tối ưu.

III. THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KIỂU ĐẨY LÝ TƯỞNG

3.1. Khái niệm chung

Thiết bị phản ứng kiểu đẩy, hay còn gọi là thiết bị phản ứng kiểu ống là loại thiết bị hoạt động liên tục rất phổ biến trong công nghiệp, đặc biệt để tiến hành phản ứng giữa các chất khí với nhau. Thiết bị phản ứng kiểu đẩy (hoặc kiểu ống) có không gian phản ứng là ống trụ với chiều dài rất lớn so với đường kính. Các chất và vật liệu phụ trợ luôn luôn đi vào thiết bị phản ứng từ một đầu ống, còn đầu kia liên tục tháo khối phản ứng ra khỏi thiết bị. Trong thiết bị không có cơ cấu khuấy trộn làm cho dòng chảy trong ống không hề bị xáo động, do đó chẳng những nồng độ các cấu tử mà cả nhiệt độ cùng các tính chất vật lý khác và cả vận tốc dòng chảy tại mỗi điểm đều khác nhau. Sự khác nhau đó tồn tại cả theo hướng trục và cả theo hướng kính.

Trong phần này ta chỉ xét đến thiết bị phản ứng *đẩy lý tưởng* nghĩa là khối phản ứng vận chuyển trong ống theo kiểu piston (piston flow) trong khi phản ứng hoá học xảy ra, nghĩa là không có gradient vận tốc dòng theo hướng kính, không tồn tại sự khuấy trộn theo chiều trục, ngược lại theo hướng kính thì sự khuấy trộn xem như lý tưởng làm cho nồng độ các cấu tử tại một mặt cắt là như nhau (không tồn tại gradient nồng độ theo hướng kính). Những thiết bị đẩy lý tưởng như thế này cũng không tồn tại một cách tuyệt đối trong thực tế, phụ thuộc vào quan hệ giữa các kích thước của ống, bản chất và chế độ chảy của dòng chảy, các thiết bị kiểu đẩy trong thực tế ít nhiều có sai lệch so với thiết bị đẩy lý tưởng.

3.2. Cân bằng chất, cân bằng nhiệt cho thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng

3.2.1. Cân bằng chất

Trước hết do cấu tạo của thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng (kiểu ống) ta sử dụng để lập cân bằng chất và cân bằng nhiệt, phương trình vi phân cân bằng tổng quát trong hệ tọa độ trụ:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \left[\frac{\partial(C_i \omega_r)}{\partial R} + \frac{\partial(C_i \omega_z)}{\partial Z} \right] + D_r \left[\frac{\partial^2(C_i)}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial(C_i)}{\partial R} \right] + D_z \frac{\partial^2(C_i)}{\partial Z^2} + \sum_j r_j (v_{ij})$$

Mặt khác ta giả thiết rằng tại mọi tiết diện ngang của thiết bị *tất cả các thông số đều phân bố đối xứng quanh trục*:

Như trên đã đề cập, trong điều kiện dòng đẩy lý tưởng ta có:

+ Vận tốc dòng chỉ có thành phần theo chiều trục nghĩa là $\omega_r = 0$, $\frac{\partial \omega_r}{\partial R} = 0$ và tất cả các thông số chỉ phụ thuộc vào một tọa độ Z mà thôi, nghĩa là:

$$\frac{\partial C_i}{\partial R} = 0; \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial R} = 0; \quad \frac{\partial C_p}{\partial R} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial R} = 0;$$

+ Không có khuấy trộn và dẫn nhiệt dọc trục, nghĩa là $D_z = 0$; và $\lambda_z = 0$ suy ra:

$$D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} = 0 \text{ và } \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} = 0$$

Vì vậy cho nên phương trình cân bằng chất sẽ không có số hạng đặc trưng cho đối lưu theo hướng kính:

$$\frac{\partial(C_i \omega_r)}{\partial R} = 0$$

Và cũng không có số hạng đặc trưng cho khuếch tán theo hướng kính, nghĩa là:

$$D_r \left[\frac{\partial C_i}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_i}{\partial R} \right] = 0$$

Do đó phương trình cân bằng chất cho thiết bị đẩy lý tưởng sẽ là:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial(C_i \omega_z)}{\partial Z} + \sum_{j=1}^M \gamma_{ij} r_j \quad (3.104)$$

Trong trạng thái ổn định, thông số của quá trình tại một điểm nhất định là không thay đổi theo thời gian $\left(\frac{dC_i}{dt} \right)_z = 0; \left(\frac{dT}{dt} \right)_z = 0; \left(\frac{dV}{dt} \right)_z = 0$; và do đó trong phương trình

(3.104) số hạng đạo hàm theo thời gian sẽ không còn nữa. Dem thay $\omega_z = \frac{\dot{V}}{q}$ và $qdz = dV_R$ (trong đó q là tiết diện của ống), ta có cân bằng chất cho cấu tử thứ i trong một phân tố thể tích dV_R của thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng như sau:

$$d(C_i \dot{V}) = qdZ \sum_j v_{ij} r_j = dV_R \sum_j v_{ij} r_j \quad (3.105)$$

Nếu như cấu tử thứ i chỉ tham gia vào một phản ứng hoá học thì:

$$\sum_j v_{ij} r_j = v_i r$$

Mặt khác đã có (công thức 3.34a):

$$\dot{n}_i = \dot{n}_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \dot{n}_k^0 U_k$$

$$C_i \dot{V} = C_i^0 \dot{V}^0 + \frac{v_i}{|v_k|} C_k^0 \dot{V} U_k \quad (*)$$

$$d(C_i \dot{V}) = \frac{v_i}{|v_k|} C_k^0 \dot{V} dU_k \quad (3.106)$$

Từ phương trình (3.105):

$$dV_R = qdZ = C_k^0 \dot{V}^0 \frac{dU_k}{|v_k| r} \quad (3.107)$$

Biểu diễn nồng độ cấu tử i thông qua độ chuyển hoá U_k có:

$$C_i = \frac{\dot{V}^0}{\dot{V}} (C_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} C_k^0 U_k) = \frac{\rho}{\rho^0} (C_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} C_k^0 U_k) \quad (3.108)$$

Thay phương trình (3.108) vào biểu thức động học bậc nhất r của phương trình (3.107) ta có cân bằng chất cho phân tố thể tích của thiết bị phản ứng đẩy lý tưởng, trong đó chỉ xảy ra một phản ứng hoá học bậc nhất:

$$dV_R = C_k^0 \dot{V}^0 \frac{dU_k}{k \frac{\rho}{\rho^0} (C_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} C_k^0 U_k)} \quad (3.107a)$$

3.2.2. Cân bằng nhiệt

Từ những giả thiết đã nêu ở phần trên, với cấu trúc dòng của thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng, trong phương trình cân bằng nhiệt sẽ không có mặt số hạng đặc trưng cho dòng vận tải nhiệt thông qua đối lưu cũng như dẫn nhiệt theo hướng kính nghĩa là:

$$\frac{\partial(\rho C_p T \omega_r)}{\partial R} = 0 \text{ và}$$

$$\lambda_R \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right) = 0$$

Cũng tương tự như vậy do không tồn tại hiện tượng khuấy trộn và dẫn nhiệt và dẫn nhiệt theo hướng trục ta có:

$$\lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \equiv 0$$

Như đã trình bày ở phần trên, trong phương trình cân bằng nhiệt tổng quát không chứa số hạng đặc trưng cho nhiệt lượng cần phải trao đổi với môi trường bên ngoài và thường đưa đại lượng đó vào điều kiện biên mở rộng của bài toán, tùy từng trường hợp cụ thể. Với thiết bị đẩy lý tưởng đã giả thiết, trong phân tố thể tích không tồn tại gradient nồng độ, nhiệt độ theo hướng kính và cả theo hướng trục. Vì vậy nhiệt lượng trao đổi cần thường được đưa vào phương trình cân bằng nhiệt. Gọi dQ là nhiệt lượng trao đổi từ phân tố thể tích: $dV_R = qdZ$ thông qua bề mặt trao đổi nhiệt dF_w , ta có:

$$dQ = k_w (\bar{T}_w - T) dF_w \quad (3.108)$$

$$\frac{dQ}{dV_R} = k_w (\bar{T}_w - T) \frac{dF_w}{qdZ} = \frac{k_w}{q} (F_w)_L (\bar{T}_w - T) \quad (3.109)$$

Trong đó : $(F_w)_L = \frac{dF_w}{dZ}$: bề mặt trao đổi nhiệt tính theo một đơn vị chiều dài ống.

Từ các biểu thức và phân tích ở trên ta có cân bằng nhiệt cho thiết bị đẩy lý tưởng không ổn định:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho C_p T \omega_z)}{\partial Z} + \frac{k_w (F_w)_L}{q} (T_w - T) + \sum_j (-\Delta_R H_j) r_j \quad (3.110)$$

Và trong thiết bị có trạng thái ổn định là:

$$0 = - \frac{d(\rho C_p \omega_z)}{dZ} + \frac{k_w (F_w)_L}{q} (T_w - T) + \sum_j (-\Delta_R H_j) r_j \quad (3.111)$$

Dem nhân và chia số hạng thứ nhất của vế phải phương trình (3.111) với tiết diện ống q và lưu ý rằng: $q.W_z = \dot{V}$ và $\dot{V}\rho = \dot{m}_R$

Ta có:

$$\frac{\dot{m}_R}{q} \frac{d(C_p T)}{dZ} = \dot{m}_R \frac{d(C_p T)}{dV_R} = \frac{k_w (F_w)_L}{q} (T_w - T) + \sum_j (-\Delta_R H_j) r_j \quad (3.112)$$

Khi trong hệ chỉ xảy ra một phản ứng hoá học thì:

$$\sum_j r_j (-\Delta_R H_j) = (-\Delta_R H) r$$

Mặt khác từ phương trình cân bằng chất (3.107) ta có:

$$r = \frac{C_k^0 \dot{V}^0}{|v_k|} \cdot \frac{dU_k}{dV_R} \quad (3.113)$$

Do đó:

$$\dot{m}_R \frac{d(C_p T)}{dV_R} = \frac{k_w (F_w)_L}{q} (T_w - T) + C_k^0 \dot{V}^0 \frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|} \frac{dU_k}{dV_R} \quad (3.114)$$

Vấn đề còn lại trong việc tính toán thiết bị phản ứng là phải tính được thể tích (hay các kích thước cơ bản) của thiết bị phản ứng đẩy lý tưởng để đạt một năng suất nhất định $\dot{n}_p$.

Việc giải đồng thời hệ phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt phụ thuộc vào phương thức điều khiển nhiệt độ của thiết bị (quá trình đẳng nhiệt, đoạn nhiệt), cũng như phụ thuộc vào loại hình phản ứng hoá học (phản ứng đơn giản không thuận nghịch, phản ứng thuận nghịch, phản ứng song song...) Ta sẽ xét sau đây các trường hợp đó.

3.2.3. Tính toán thiết bị đẩy lý tưởng đẳng nhiệt

Trong thực tế ít khi tồn tại quá trình đẳng nhiệt trong thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng, thường sự sai khác nhiệt độ trong khối phản ứng khoảng vài ba độ, ta đã có thể xem hệ là đẳng nhiệt và cũng chỉ ở những quá trình có vận tốc phản ứng hoá học rất chậm với hiệu ứng nhiệt rất thấp. Trường hợp chung, quá trình đẳng nhiệt được đặt trên cơ sở giả thiết: *Toàn bộ lượng nhiệt sinh ra hay tiêu hao do phản ứng hoá học trong thiết bị phải được trao đổi với môi trường bên ngoài và do đó việc giải phương trình cân bằng nhiệt trong trường hợp này chỉ nhằm xác định lượng chất tải nhiệt cần thiết, đảm bảo trao đổi nhiệt hoàn toàn, giữ cho quá trình ở trạng thái đẳng nhiệt ổn định.*

Thể tích vùng phản ứng cần thiết để đảm bảo một độ chuyển hoá nhất định cũng như đảm bảo nồng độ của cấu tử nào đó trong dòng chảy đi ra khỏi thiết bị, được tính bằng tích phân phương trình cân bằng chất (3.107):

$$\frac{V_R}{\dot{V}^0} = C_k^0 \int_0^{U_k} \frac{dU_k}{|v_k| r} \quad (3.115)$$

Trong biểu thức động học: r , nồng độ của các cấu tử cũng phải biểu diễn qua độ chuyển hoá U_k :

$$C_i = \frac{\dot{V}^0}{\dot{V}} (C_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} C_k^0 U_k) = \frac{\rho}{\rho^0} (C_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} C_k^0 U_k)$$

Nếu như khối lượng riêng của khối phản ứng ρ là một hàm của độ chuyển hoá U_k , bài toán phải giải bằng phương pháp số hoặc phương pháp đồ thị, trong đó xây dựng đồ thị của hàm số: $\rho \cdot C_k^0 / \rho^0 |v_k| = f(U_k)$. Phần diện tích bị chặn bởi đường cong và các hoành độ

$U_k = 0$ và $U_k = U_k^E$ chính là thời gian phản ứng cần thiết $t_R = \dot{V}_R / \dot{V}$

Trường hợp $\dot{V} = \text{const}$, từ phương trình (3.105) ta có:

$$d(C_i \dot{V}) = d\dot{V}_R \sum_j v_j r_j \Rightarrow \frac{\dot{V}_R}{\dot{V}} = \int_0^{U_k^E} \frac{dC_i}{\sum_j v_j r_j} \quad (3.116)$$

Đại lượng $\frac{\dot{V}_R}{\dot{V}}$ có thứ nguyên là thời gian và gọi là thời gian lưu của khối phản ứng trong thiết bị phản ứng đẩy lý tưởng khi và chỉ khi:

1. Nhiệt độ và áp suất trong toàn bộ thiết bị không đổi.
2. Đại lượng $\dot{V}^0$ được đo trực tiếp tại T^0, P của khối phản ứng trong thiết bị.
3. Phản ứng không kèm theo sự thay đổi thể tích.

Ngược lại, đại lượng $\frac{\dot{V}^0}{\dot{V}_R}$ thường được gọi là năng suất tính cho một đơn vị thể tích vùng phản ứng (*space velocity*). Thời gian lưu trong thiết bị đẩy lý tưởng tính bằng các biểu thức sau:

$$\tau = \int_0^{U_k^E} \frac{d\dot{V}_R}{\dot{V}} = C_k^0 \dot{V}^0 \int_0^{U_k^E} \frac{dU_k}{\dot{V} |\gamma_k| r} = \frac{C_k^0}{\rho^0} \int_0^{U_k^E} \rho \cdot \frac{dU_k}{|v_k| r} \quad (3.117)$$

Ví dụ 3.3:

Để sản xuất liên tục butyl acetat, dùng một thiết bị phản ứng đẩy lý tưởng. Hãy tính:

1. $\dot{V}^0$ để đảm bảo năng suất 100 kg/h = 862,1 mol/h butyl acetat, với $U_A = U_k = 0,5$.
2. Thể tích của thiết bị đẩy lý tưởng.

GIẢI:

Trong hệ chỉ có một phản ứng hoá học xảy ra, nên năng suất thiết bị:

$$\dot{n}_p = \dot{V}^0 \frac{v_p}{|v_k|} C_k^0 U_k$$

Cho nên:

$$\dot{V}^0 = \frac{v_p}{|v_k|} \frac{\dot{n}_p}{C_k^0 U_k} = \frac{1.862,1}{1.(1,8.10^3)0,5} = 0,958 \text{ m}^3/\text{h}$$

Ta đem so sánh phương trình (3.116) với phương trình (3.47) dùng để tính thời gian phản ứng cần thiết cho quá trình trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn, thấy hai phương trình này hoàn toàn đồng nhất. Cũng như trong điều kiện đẳng nhiệt, thể tích khối phản ứng không đổi, thời gian lưu trong thiết bị đẩy lý tưởng hoàn toàn như thời gian phản ứng cần thiết trong thiết bị khuấy lý tưởng gián đoạn ở ví dụ 3.1, ta đã có $t_R = 0,53\text{h}$, do đó:

$$\frac{\dot{V}^0}{V_R} = 0,53\text{h}$$

suy ra:

$$V_R = 0,53.0,958 = 0,508\text{m}^3$$

Nếu như phản ứng hoá học kèm theo sự thay đổi thể tích, thì sự thay đổi đó chẳng những ảnh hưởng lên vận tốc dòng mà còn ảnh hưởng lên nồng độ của các cấu tử, nhưng sự thay đổi thể tích mà không lớn, gây ảnh hưởng trực tiếp lên lưu lượng dòng chảy, chẳng hạn khi phản ứng xảy ra trong pha lỏng thì thể tích vùng phản ứng cần thiết để đạt một độ chuyển hoá đã cho nào đó có thể tính bằng các biểu thức đơn giản như đối với phản ứng có thay đổi thể tích ở thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn với các thông số đầu vào như nhau. Từ phương trình (3.36) và phương trình (3.107) với $C_k^0 = C_k^v$ Ta có:

$$\frac{dV_R}{\dot{V}^0} = \frac{\rho^0}{\rho(t)} dt \quad (3.118)$$

Tích phân ta được:

$$\frac{V_R}{\dot{V}^0} = \rho^0 \int_0^t \frac{dt}{\rho(t)} \quad (3.119)$$

Trong đó ρ^0 là khối lượng riêng ban đầu, còn $\rho(t)$ là khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng thay đổi theo thời gian. Cận trên của tích phân là thời gian phản ứng cần thiết trong thiết bị khuấy lý tưởng gián đoạn để đạt độ chuyển hoá yêu cầu:

$$t_R = C_k^0 \int_0^R \frac{dU_k}{|v_k| r} \quad (3.115)$$

Khi đó, bài toán thường được giải bằng phương pháp số hay bằng phương pháp đồ thị, trong đó xây dựng đường cong $\rho^0/\rho(t)$ là một hàm của thời gian. Diện tích chắn bởi đường cong xây dựng được với hoành độ $t = 0$, và $t = t$ chính là $V_R / \dot{V}$.

Trường hợp phản ứng xảy ra trong pha khí sự thay đổi thể tích thường rất lớn, ảnh hưởng trực tiếp đến lưu lượng dòng chảy. Chẳng hạn có phản ứng:

$$|v_A|A + \dots \rightarrow |v_P|P + \dots \quad (3.120)$$

Với mô tả động học:

$$r = k.C_A \quad (3.121)$$

Thì thường người ta biểu diễn nồng độ C_A của cấu tử A bằng phương trình trạng thái khí lý tưởng:

$$C_A = x_A \frac{P}{RT} \quad (3.122)$$

(trong đó P là áp suất chung, T là nhiệt độ của hệ và x_A là phần mol của cấu tử A).

$$x_A = \frac{x_A^0(1 - U_A)}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_A|} x_A^0 U_A} \quad (3.123)$$

Đem thay các phương trình (3.121) - (3.123) vào phương trình (3.115), trong trường hợp quá trình đẳng nhiệt ta có :

$$V_R = \frac{\dot{n}_A^0}{k|v_A|x_A^0} \frac{RT}{P} \int_0^{U_A} \frac{1 + \frac{\sum v_i}{|v_A|} x_A^0 U_A}{1 - U_A} dU_A \quad (3.124)$$

Lấy tích phân ta được:

$$V_R = \frac{\dot{n}_A^0}{k|v_A|x_A^0} \frac{RT}{P} \left[\left(1 + \frac{\sum v_i}{|v_A|} x_A^0 \right) \ln \frac{1}{1 - U_A} - \frac{\sum v_i}{|v_A|} x_A^0 U_A \right] \quad (3.125)$$

Tương tự như trên nếu như phản ứng:



Với phương trình động học:

$$r = k.C_A^2 \quad (3.127)$$

Thì thể tích vùng phản ứng cần thiết để đạt độ chuyển hoá U_A là:

$$V_R = \frac{\dot{n}_A^0}{k|v_A|(x_A^0)^2} \left(\frac{RT}{P} \right)^2 \left\{ \frac{U_A}{1 - U_A} \left(\frac{\sum v_i}{|v_A|} x_A^0 \right)^2 + \left(\frac{\sum v_i}{|v_A|} x_A^0 \right)^2 U_A + 2 \frac{\sum v_i}{|v_A|} \left(1 + \frac{\sum v_i}{|v_A|} x_A^0 \right) \ln(1 - U_A) \right\} \quad (3.128)$$

Ví dụ 3.4:

Trong ví dụ này trình bày tính toán thiết bị phản ứng đẩy lý tưởng trong qui mô phòng thí nghiệm, nhằm xác định các thông số động học của phản ứng hoá học, vì loại thiết bị phản ứng đẩy lý tưởng cũng rất thường dùng trong phòng thí nghiệm. Với thiết bị đủ nhỏ, trạng thái đẳng nhiệt nói chung là đảm bảo được và có thể tiến hành được với độ chuyển hoá rất thấp, nghĩa là thành phần môi trường phản ứng không biến động trong miền rộng, và cũng có nghĩa là vận tốc phản ứng trung bình $\bar{r}_i$ trong toàn thiết bị xem là như nhau. Thiết bị phản ứng thí nghiệm như vậy được gọi là thiết bị kiểu vi phân và có:

$$r_i = \sum_j v_{ij} r_j$$

$$\bar{r}_i = \frac{\Delta(C_i \dot{V})}{\Delta V_R} = \frac{\Delta \dot{n}_i}{\Delta V_R} = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_i^0}{\Delta V_R} \quad (3.129)$$

Bài toán:

Người ta tiến hành phản ứng tổng hợp sulfur cacbon CS_2 trong một thiết bị đẩy lý tưởng $L = 35,2 \text{ cm}$, $V_R = 35,2 \text{ cm}^3$, $T^0 = 600^\circ\text{C}$, $p = 1,01325 \text{ bar}$ với năng suất 0,6 gam CS_2 trong một giờ ($= 0,0079 \text{ mol/h}$).

Lượng lưu huỳnh S_2 đưa vào là: $0,238 \text{ mol/h}$.

Methan CH_4 đưa vào là : $0,119 \text{ mol/h}$.

Sơ đồ phản ứng:

$\text{CH}_4 + 2\text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$ và vận tốc của phản ứng có thể mô tả bằng hàm lũy thừa bậc 2:

$$r = k.P_{\text{CH}_4} P_{\text{S}_2} = k.x_{\text{CH}_4} x_{\text{S}_2} P^2 = k.x_{\text{CH}_4} x_{\text{S}_2} (1,01325)^2$$

Trong đó x_i ($i = \text{CH}_4, \text{S}_2$) là phần mol của các cấu tử methan và lưu huỳnh.

Hãy tính hằng số vận tốc phản ứng k với:

- Bằng phương pháp tích phân phương trình cân bằng chất nghĩa là sử dụng phương trình (3.115) (thiết bị phản ứng tích phân).
- Bằng giả thiết xem thiết bị phản ứng là thiết bị vi phân, nghĩa là dùng phương trình (3.129).

GIẢI:

a. Phương trình (3.115) với $\dot{V}^0 C_k^0 = \dot{n}_k^0$, ta có :

$$\frac{V_R}{\dot{n}_{\text{CH}_4}^0} = \int_0^{U_{\text{CH}_4}} \frac{dU_{\text{CH}_4}}{|r_{\text{CH}_4}|} \quad (a)$$

rõ ràng muốn giải phương trình (3.115) phải có biểu thức động học $|r_k|$ nói chung, và ở đây chính là vận tốc biến đổi chất của cấu tử chìa khoá R_{methan} . Muốn bài toán tích phân được ta biểu diễn nồng độ các cấu tử theo phần mol.

$$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum \dot{n}_i} = \frac{\dot{n}_i^0 + \frac{v_i}{|v_k|} \dot{n}_k^0 U_k}{\sum \dot{n}_i^0}$$

$$v_{\text{CH}_4} = -1, v_{\text{S}_2} = -2 \text{ cho nên: } \sum v_i = 0 \text{ và } \sum \dot{n}_i = \sum \dot{n}_i^0$$

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{0,119(1 - U_{\text{CH}_4})}{0,357};$$

$$x_{\text{S}_2} = \frac{0,238 - 2 \cdot 0,119 \cdot U_{\text{CH}_4}}{0,357} = \frac{0,238(1 - U_{\text{CH}_4})}{0,357}$$

$$R_{\text{CH}_4} = r|v_{\text{CH}_4}| = k \frac{0,119 \cdot 0,238(1 - U_{\text{CH}_4})^2 \cdot 1,0267}{0,357^2} = \frac{k}{4,383} (1 - U_{\text{CH}_4})^2$$

Thay vào phương trình (a) ta có:

$$\frac{\dot{V}_R}{\dot{n}_{\text{CH}_4}^0} = \frac{4,383}{k} \int_0^{U_{\text{CH}_4}} \frac{dU_{\text{CH}_4}}{(1 - U_{\text{CH}_4})^2} = \frac{4,383}{k} \frac{U_{\text{CH}_4}}{(1 - U_{\text{CH}_4})} \quad (\text{b})$$

Tính U_{CH_4} :

$$\dot{n}_{\text{CS}_2} = \frac{v_{\text{CS}_2}}{|v_{\text{CH}_4}|} \dot{n}_{\text{CH}_4}^0 U_{\text{CH}_4} \rightarrow U_{\text{CH}_4} = \frac{\dot{n}_{\text{CS}_2}}{\dot{n}_{\text{CH}_4}^0} = \frac{0,0079}{0,119} = 0,0665 \quad (\text{c})$$

Thay vào phương trình (b) tính được:

$$k = \frac{4,383 \cdot \dot{n}_{\text{CH}_4}^0 U_{\text{CH}_4}}{V_R (1 - U_{\text{CH}_4})} = \frac{4,383 \cdot 0,119 \cdot 0,0665}{35,2 \cdot (1 - 0,0665)} = 1,056 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{bar}^2 \cdot \text{h}} \right]$$

b. Trường hợp xem thiết bị phản ứng là thiết bị vi phân, thì theo phương trình (3.129):

$$\bar{R}_{\text{CH}_4} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4} - \dot{n}_{\text{CH}_4}^0}{\Delta V_R} = \frac{-\dot{n}_{\text{CH}_4}^0 U_{\text{CH}_4}}{\Delta V_R} = \frac{0,119 \cdot 0,0665}{35,2} = 2,24 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{h}} \right]$$

Đã cho:

$$\bar{R}_{\text{CH}_4} = k \cdot \bar{p}_{\text{CH}_4} \cdot \bar{p}_{\text{S}_2} = k \cdot \bar{x}_{\text{CH}_4} \cdot \bar{x}_{\text{S}_2} \cdot p^2 = k \bar{x}_{\text{CH}_4} \bar{x}_{\text{S}_2} (1,01325)^2 = k \bar{x}_{\text{CH}_4} \bar{x}_{\text{S}_2} 1,0267 \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{h}} \right]$$

Lưu lượng mol trung bình của các cấu tử tính như sau:

Lập cân bằng mol cho cấu tử CS_2 ta có:

$$\dot{n}_{\text{CS}_2} - \dot{n}_{\text{CS}_2}^0 = X = 0,0079 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$\dot{n}_i = \dot{n}_i^0 + \nu_i \cdot X$$

và lưu lượng mol trung bình:

$$\bar{\dot{n}}_i = \dot{n}_i^0 + \nu_i \cdot \frac{X}{2}$$

$$\bar{\dot{n}}_{\text{CS}_2} = 0 + \frac{0,0079}{2} = 0,00395 \text{ mol/h.}$$

$$\bar{\dot{n}}_{\text{S}_2} = 0,238 - \frac{2 \cdot 0,0079}{2} = 0,230 \text{ mol/h.}$$

$$\bar{\dot{n}}_{\text{CH}_4} = 0,119 + \frac{0,0079}{2} = 0,115 \text{ mol/h.}$$

$$\bar{\dot{n}}_{\text{H}_2\text{S}} = 0 + \frac{2 \cdot 0,0079}{2} = 0,0079 \text{ mol/h.}$$

và:
$$\sum_i \bar{\dot{n}}_i = 0,357 \text{ mol/h.}$$

Do đó tính được:

$$\bar{x}_{\text{CH}_4} = \frac{\bar{\dot{n}}_{\text{CH}_4}}{\sum_i \bar{\dot{n}}_i} = \frac{0,115}{0,357} = 0,322$$

$$\bar{x}_{\text{S}_2} = 0,645$$

$$k = \frac{|\bar{R}_{\text{CH}_4}|}{\bar{x}_{\text{CH}_4} \cdot \bar{x}_{\text{S}_2} \cdot 1,0267} = \frac{2,24 \cdot 10^{-4}}{0,322 \cdot 0,645 \cdot 1,0267} = 1,050 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{bar}^2 \cdot \text{h}} \right]$$

Rõ ràng kết quả tính trong trường hợp này và trường hợp trước (a) là gần như nhau, chính vì vậy mà khi kích thước đủ nhỏ có thể xem thiết bị phản ứng đẩy lý tưởng trong phòng thí nghiệm như thiết bị vi phân.

Bài toán trên nếu muốn tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng, rõ ràng phải tiến hành thí nghiệm ở một số nhiệt độ khác nhau và từ đó tính được k_0 và E .

3.2.4. Tính toán thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng không đẳng nhiệt

3.2.4.1. Tính toán thiết bị ở chế độ đoạn nhiệt

Thực ra chế độ "đoạn nhiệt" chỉ có thể nói với các thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn, vì ở các thiết bị liên tục, các dòng vật liệu đi vào và ra khỏi thiết bị thường có nhiệt độ khác nhau và do đó nhiệt hàm khác nhau; hay nói một cách khác là tự các dòng vật liệu đó

đã mang (cấp) nhiệt cho vùng phản ứng hay lấy nhiệt ra khỏi vùng phản ứng. Tuy vậy khái niệm "đoạn nhiệt" sử dụng ở đây là khi giữa khối phản ứng và môi trường bên ngoài không tồn tại một hình thức trao đổi nhiệt cưỡng bức nào cả. Xét cho trường hợp nếu trong hệ chỉ có một phản ứng hoá học thì trong phương trình cân bằng nhiệt:

$$\dot{m}_R \frac{d(C_p T)}{dV_R} = \frac{k_w(F_w)_L}{q} (\bar{T}_w - T) + C_k^0 \dot{V}^0 \frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|} \frac{dU_k}{dV_R} \quad (3.114)$$

sẽ không còn chứa số hạng đặc trưng cho nhiệt lượng cân trao đổi $k_w(F_w)_L(T_w - T)/q$.

Nếu như giả thiết rằng nhiệt dung riêng C_p không phụ thuộc vào thành phần của khối phản ứng và cũng không phụ thuộc vào nhiệt độ, nghĩa là $C_p = C_p^0 = \text{const}$ thì, từ phương trình trên ta có:

$$dT = \frac{C_k^0 \dot{V}^0}{\dot{m}_R C_p^0} \frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|} dU_k \quad (3.130)$$

Qua tích phân ta thu được:

$$T = T^0 + \frac{C_k^0 \dot{V}^0}{\dot{m}_R C_p^0} \frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|} U_k = T^0 + \Delta T_d U_k \quad (3.131)$$

$$\Delta T_d = \frac{C_k^0 \dot{V}^0}{\dot{m}_R C_p^0} \frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|}$$

ΔT_d được gọi là độ tăng nhiệt độ cực đại của khối phản ứng khi độ chuyển hoá $U_k = U_{k\max} = 1$.

Rõ ràng nhiệt độ khối phản ứng trong quá trình đoạn nhiệt phụ thuộc tuyến tính vào độ chuyển hoá. Để tính thể tích cần thiết cho một thiết bị phản ứng, ở đây phải giải đồng thời hệ các phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt. Bài toán trở nên phức tạp hơn và thường được giải bằng phương pháp đồ thị hay phương pháp số.

Bằng phương pháp đồ thị, tương tự như ở bài toán tính toán thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn đoạn nhiệt, trước hết vẽ đường thẳng $T = f(U_k)$ theo phương trình (3.131). Bằng các nhiệt độ tìm được, tính toán giá trị của vận tốc phản ứng tương ứng $|v_k| \cdot r$ trong phương trình cân bằng chất, sau đó xây dựng đường cong $C_k^0 \dot{V}^0 / |v_k| \cdot r = f(U_k)$. Thể tích cần thiết của thiết bị phản ứng chính là diện tích miền giới hạn giữa đường cong với hai hoành độ $U_k = 0$ và $U_k = U_k^E$.

Với quá trình gồm nhiều phản ứng (một hệ phản ứng phức tạp) bài toán trở nên phức tạp hơn nhiều.

3.2.4.2. Tính toán thiết bị ở chế độ đa nhiệt

Quá trình đa nhiệt (polytrope) nghĩa là không đẳng nhiệt mà cũng không đoạn nhiệt và bài toán tính toán thiết bị luôn luôn là hệ phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt. Nghiệm (lời giải) của bài toán là phân bố nồng độ và nhiệt độ dọc theo thiết bị phản ứng.

Nếu như ta xem cấu tử chìa khoá k tham gia nhiều phản ứng hoá học thì cân bằng chất thiết lập cho một phản ứng (phản ứng thứ j) sẽ là:

$$q dZ = C_k^0 \dot{V}^0 \frac{dU_{kj}}{r_j |v_{kj}|} = \dot{n}_k^0 \frac{dU_{kj}}{r_j |v_{kj}|} \quad (3.132)$$

Với U_{kj} là độ chuyển hoá cấu tử k , r_j là vận tốc phản ứng thứ j :

Trường hợp $C_p = C_p^0 = \text{const}$, cân bằng nhiệt sẽ là:

$$\dot{m}_R C_p dT = k_w (F_w)_L (\bar{T}_w - T) dZ + q \left(\sum_j (-\Delta_R H_j) r_j \right) dZ \quad (3.133)$$

Ta xét một ví dụ tổng hợp:

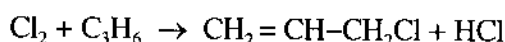
Ví dụ 3.5:

Cần phải tính toán một thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng trong sản xuất allylclorua bằng phương pháp clo hoá propylen. Tại đầu vào của thiết bị, tỷ lệ giữa clo và propylen là 4:1, chúng được đun nóng sơ bộ riêng từng cấu tử đến 200°C .

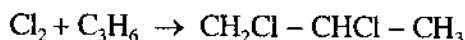
Thiết bị phản ứng là một ống $d = 5,08\text{cm}$, được làm nguội bằng etylenglycol sôi làm cho nhiệt độ thành ống luôn là 200°C .

Sơ đồ phản ứng hoá học là các phản ứng song song:

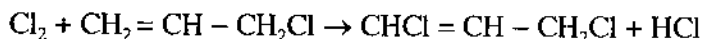
(1) Tạo allylclorua:



(2) Tạo thành 1,2 dicloruapropan:



(3) Clo hoá tiếp tục allylclorua thành 1,3 dicloropropan



Để cho bài toán đơn giản hơn, ta xem phản ứng thứ 3 xảy ra không đáng kể.

Khi áp suất của hệ là $2,0265\text{ bar}$, độ chuyển hoá của clo theo phản ứng (1) và (2) là hàm của chiều dài thiết bị phản ứng. Năng suất tính theo propylen là $8,576 \cdot 10^{-2}\text{ mol/s}$, theo clo là $2,144 \cdot 10^{-2}\text{ mol/s}$.

Cho:

Phản ứng 1 (a) $r_1 = 8,936 \cdot 10^5 \cdot e^{-63266/RT} \cdot p_{C_3H_6} \cdot p_{Cl_2}$ mol/s.m³.

Phản ứng 2 (b) $r_2 = 50,752 \cdot e^{-15956/RT} \cdot 6(p_{C_3H_6}) \cdot p_{Cl_2}$ mol/s.m³.

$$(-\Delta_R H_1) = 111790 \text{ J/mol.}$$

$$(-\Delta_R H_2) = 184220 \text{ J/mol.}$$

$M_{C_3H_6} = 105,9$; $M_{Cl_2} = 36,0$; $M_{HCl} = 30,1$; $M_{\text{Allylchlorua}} = 117,2$; $M_{\text{dicloropropan}} = 128,5$

Hệ số truyền nhiệt $k_w = 28,38 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$.

Nhiệt dung riêng propylen (g): 105,9 J/mol.K; clo (g): 36,0 J/mol.K; hydrocacbon (g): 30,1 J/mol.K; allylclorua (g) 117,2 J/mol.K; dicloropropan (g): 128,5 J/mol.K.

GIẢI:

Hệ phương trình cân bằng nhiệt và cân bằng chất ở đây phải giải bằng phương pháp số. Theo đầu bài, độ chuyển hoá clo phải được tính cho từng phản ứng dọc theo chiều dài của thiết bị, do đó phải lập cân bằng chất riêng cho từng phản ứng.

Ta có:

$$|v_{Cl_1}| = |v_{Cl_2}| = 1$$

Từ phương trình cân bằng chất của thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng (3.107), ta viết cân bằng chất cho cấu tử clo ở dạng sai phân:

$$\Delta U_1 = \bar{r}_1 \frac{q}{\dot{n}_{Cl}^0} \Delta Z \quad (c)$$

$$\Delta U_2 = \bar{r}_2 \frac{q}{\dot{n}_{Cl}^0} \Delta Z \quad (d)$$

Phương trình cân bằng nhiệt ở dạng sai phân:

$$\sum_i (\dot{m}_i C_{pi}) \Delta T = \sum_i (\dot{n}_i C_{pi}) \Delta T = [\bar{r}_1 (-\Delta_R H_1) + \bar{r}_2 (-\Delta_R H_2)] q \Delta Z + k_w (F_w)_L (T_w - T) \Delta Z \quad (e)$$

Trong các phương trình (c) và (d) biểu thức động học r_1 và r_2 đã có ở phương trình (a, b) trong đó phải tính đối $p_i = x_i p$ là một hàm số của độ chuyển hoá. Ta có:

$$x_{Cl} = \frac{x_{Cl}^0 (1 - U_1 - U_2)}{1 - x_{Cl}^0 U_2} \quad (f)$$

$$x_{C_3H_6} = \frac{x_{C_3H_6}^0 - x_{Cl}^0 (U_1 + U_2)}{1 - x_{Cl}^0 U_2} \quad (g)$$

$$x_{\text{allyl}} = \frac{x_{\text{Cl}}^0 U_1}{1 - x_{\text{Cl}}^0 U_2} \quad (\text{h})$$

$$x_{\text{HCl}} = \frac{x_{\text{Cl}}^0 U_1}{1 - x_{\text{Cl}}^0 U_2} \quad (\text{i})$$

$$x_{\text{diclo}} = \frac{x_{\text{Cl}}^0 U_1}{1 - x_{\text{Cl}}^0 U_2} \quad (\text{j})$$

Từ đó:

$$\dot{n}_{\text{Cl}} = \dot{n}_{\text{Cl}}^0 - \dot{n}_{\text{Cl}}^0 U_1 - \dot{n}_{\text{Cl}}^0 U_2$$

$$\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_6} = \dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 - \dot{n}_{\text{Cl}}^0 U_1 - \dot{n}_{\text{Cl}}^0 U_2$$

$$\dot{n}_{\text{allyl}} = 0 + \dot{n}_{\text{Cl}}^0 U_1$$

$$\dot{n}_{\text{diclo}} = 0 + \dot{n}_{\text{Cl}}^0 U_2$$

$$\dot{n}_{\text{HCl}} = 0 + \dot{n}_{\text{Cl}}^0 U_1$$

Do đó:

$$\sum_i \dot{n}_i = \dot{n}_{\text{Cl}}^0 + \dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 - \dot{n}_{\text{Cl}}^0 U_2$$

$$x_{\text{Cl}} = \frac{\dot{n}_{\text{Cl}}}{\sum_i \dot{n}_i} = \frac{\dot{n}_{\text{Cl}}^0 (1 - U_1 - U_2)}{\dot{n}^0 - \dot{n}_{\text{Cl}}^0 U_2}$$

$$x_{\text{Cl}} = \frac{x_{\text{Cl}}^0 (1 - U_1 - U_2)}{1 - x_{\text{Cl}}^0 U_2}$$

Đã có:

$$p = 2,0265 \text{ bar}; \quad x_{\text{Cl}}^0 = 0,2; \quad x_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 = 0,8 \quad (\text{tỷ lệ } 1:4).$$

Do đó:

$$P_{\text{Cl}} = \frac{2,0265 \cdot 0,2 \cdot (1 - U_1 - U_2)}{1 - 0,2 \cdot U_2} \quad [\text{bar}]. \quad (\text{k})$$

$$P_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{2,0265 \cdot (0,8 - 0,2U_1 - 0,2U_2)}{1 - 0,2 \cdot U_2} \quad [\text{bar}]. \quad (\text{l})$$

Và các phương trình động học của hai phản ứng ta xét có dạng:

$$r_1 = 1,4679 \cdot 10^5 \cdot e^{-7609/T} \cdot \frac{(1 - U_1 - U_2)(4 - U_1 - U_2)}{(1 - 0,2 \cdot U_2)^2} \quad [\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}] \quad (\text{m})$$

$$r_2 = 8,3369 \cdot e^{-1919/T} \cdot \frac{(1 - U_1 - U_2)(4 - U_1 - U_2)}{(1 - 0,2 \cdot U_2)^2} \text{ [mol/m}^3 \cdot \text{s]} \quad (n)$$

Và bài toán sai phân được giải theo từng bước:

1/ Xuất phát từ nhiệt độ đầu vào thiết bị phản ứng, người ta chọn một độ chênh nhiệt độ đủ nhỏ ΔT_1 ; nhiệt độ trung bình trong bước tính thứ nhất sẽ là:

$$\bar{T}_1 = T^0 + \frac{\Delta T_1}{2}$$

(tất nhiên chọn ΔT_1 càng nhỏ nghiệm càng chính xác).

2/ Bằng phương trình (m) và (n) tính (ước tính) vận tốc phản ứng $(r_1)_1$ và $(r_2)_1$ Theo $\bar{T}_1$ tương ứng và nồng độ đầu vào tương ứng, nghĩa là khi đó:

$$U_1 = U_2 = 0.$$

3/ Với giá trị $(r_1)_1$ và $(r_2)_1$ đã có và giá trị $\sum \dot{n}_i C_{pi}$ bằng phương trình cân bằng nhiệt (e) ước tính đoạn ΔZ_1 tương ứng với khoảng nhiệt độ đã chọn.

4/ Sử dụng $(r_1)_1$ và $(r_2)_1$ cùng với ΔZ_1 đã tính được $(\Delta U_1)_1$ và $(\Delta U_2)_1$ cho đoạn thứ nhất đó theo phương trình (c) và (d).

5/ Bằng giá trị $(\Delta U_1)_1$ và $(\Delta U_2)_1$ cũng như nhiệt độ cuối của đoạn đã chọn $T_1 = T_1^0 + \Delta T_1$, tính chính xác $(r_1)_1$ và $(r_2)_1$ ở cuối đoạn thứ nhất, mặt khác tính $(r_1)_1^0$ và $(r_2)_1^0$ ở đầu vào của đoạn này tương ứng với $U_1 = U_2 = 0$ và T_1^0 nhờ phương trình (m) và (n) và lấy trung bình đại số $(\bar{r}_1)_1$ và $(\bar{r}_2)_1$ trong đoạn thứ nhất đó.

6/ Dùng $(\Delta U_1)_1$ và $(\Delta U_2)_1$ để tính $\left(\sum \dot{n}_i C_{pi} \right)_1$ ở đầu ra của đoạn thứ nhất đã chọn, lấy trung bình đại số $\left(\sum \dot{n}_i \bar{C}_{pi} \right)_1$ theo giá trị có được của đại lượng này ở 2 đầu đoạn.

7/ Bằng giá trị trung bình $\left(\sum \dot{n}_i \bar{C}_{pi} \right)_1$, ΔT_1 , $(\bar{r}_1)_1$ và $(\bar{r}_2)_1$ dùng phương trình (e) sẽ tính được ΔZ_1 chính xác hơn, vì vậy tính được các giá trị chính xác hơn của $(\Delta U_1)_1$, $(\Delta U_2)_1$ bằng phương trình (c) và (d).

Cách tính toán như vậy sẽ lặp lại cho đến khi nhận được các giá trị gần đúng liên tiếp nhau với những sai số chấp nhận được. Sau đó chọn khoảng nhiệt độ khác tiếp theo và lại tiến thành các bước tính toán như trên. Quá trình tính toán cần phải dùng phương pháp số cho cả hai khoảng nhiệt độ đầu tiên.

1. Chọn khoảng nhiệt độ thứ nhất $\Delta T_1 = 20K$ nhiệt độ trung bình:

$$\bar{T}_1 = (273 + 200 + 10) = 483K$$

2. Ước tính $(r_1)_1$ và $(r_2)_1$ cho khoảng nhiệt độ thứ nhất:

$$(r_1)_1 = 1,4679 \cdot 10^5 \cdot e^{-7609/483} \cdot 4 = 8,4537 \cdot 10^{-2} \text{ mol/s.m}^3$$

$$(r_2)_1 = 8,3369 \cdot e^{-1919/483} \cdot 4 = 0,6274 \text{ mol/s.m}^3$$

3. Tính ΔZ_1 từ phương trình (e), nhưng vì trong khoảng thứ nhất (bước), độ chuyển hoá còn rất thấp, cho nên ta lấy đại lượng $\sum_i (\dot{n}_i C_{pi})$ của dòng vào.

$$\sum_i (\dot{n}_i C_{pi}) = 2,144 \cdot 10^{-2} \cdot 36,0 + 8,756 \cdot 10^{-2} \cdot 105,9 = 9,854 \text{ [W/K]}.$$

$$q = \frac{(5,08 \cdot 10^{-2})^2 \pi}{4} = 2,0268 \cdot 10^{-3} \text{ [m}^2\text{]}$$

$$(F_w)_L = \frac{5,08 \cdot 10^{-2} \pi \cdot L}{L} = 2,0268 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$k_w = 28,38 \text{ W/ m}^2 \cdot \text{K}.$$

Như vậy theo phương trình (e):

$$9,854 \cdot 20 = (8,4537 \cdot 10^{-2} \cdot 111790 + 0,6274 \cdot 184220) 2,0268 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta Z_1 + \\ + 28,38 \cdot 0,1596 \cdot (200 - 210) \cdot \Delta Z_1$$

Từ đó tính toán được:

$$\Delta Z_1 = 0,947 \text{ [m]}.$$

4. Bằng các phương trình (c) và (d) cũng như nhờ các giá trị $(r_1)_1$ và $(r_2)_1$ từ 2/ và ΔZ_1 từ 3 ta có:

$$\begin{cases} (\Delta U_1)_1 = 8,4537 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{2,0268 \cdot 10^{-3}}{2,144 \cdot 10^{-2}} \cdot 0,947 = 7,568 \cdot 10^{-3} \\ (\Delta U_2)_1 = 0,6274 \cdot \frac{2,0268 \cdot 10^{-3}}{2,144 \cdot 10^{-2}} \cdot 0,947 = 5,667 \cdot 10^{-2} \end{cases}$$

5. Ở cuối khoảng nhiệt độ thứ nhất $T_1 = 493\text{K}$ và

$$(r_1)_1^E = 1,4679 \cdot 10^5 \cdot e^{-15,43408 \cdot (1 - 0,00757 \cdot 0,05617)(4 - 0,00757 \cdot 0,05617)/(1 - 0,05617)^2} = \\ = 1,0966 \cdot 10^{-1} \text{ [mol/s.m}^3\text{]}.$$

$$(r_2)_1^E = 8,3369 \cdot e^{-3,89429 \cdot (1 - 4,4385 \cdot 10^{-2})(4 - 4,4385 \cdot 10^{-2})/(0,99218)^2} = \\ = 0,64093 \text{ [mol/s.m}^3\text{]}.$$

Ở đầu khoảng nhiệt độ thứ nhất $T = 473^0\text{K}$ và

$$(r_1)_1^0 = 1,4679 \cdot 10^5 \cdot e^{-16,08668} \cdot 4 = 6,0590 \cdot 10^{-2} \text{ mol/s.m}^3.$$

$$(r_2)_1^0 = 8,3369 \cdot e^{-4,05708 \cdot 4} = 0,57690 \text{ mol/s.m}^3.$$

Giá trị trung bình sẽ là:

$$(\bar{r}_1)_1 = \frac{6,059 + 10,966}{2} 10^{-2} = 8,5125 \cdot 10^{-2} [\text{mol/s.m}^3].$$

$$(\bar{r}_2)_1 = \frac{0,57690 + 0,64093}{2} = 0,60892 [\text{mol/s.m}^3].$$

6. Bảng giá trị $(\Delta U_1)_1 = (U_1)_1$ và $(\Delta U_2)_1 = (U_2)_1$, từ 4/ tính được dòng cấu tử $(\dot{n}_i)_1^E$ của cấu tử và $(\dot{n}_i C_{pi})_1^E$ cũng như $\sum_i (\dot{n}_i C_{pi})_1^E$ ở cuối khoảng thứ nhất, Ta có:

	$(\dot{n}_i)_1^E$ [mol/s]	$(\dot{n}_i C_{pi})_1^E$ [W/K]
Allylclorua	$(\dot{n}_{Cl})_1^0 \cdot U_1 = 1,623 \cdot 10^{-4}$	$19,017 \cdot 10^{-3}$
1, 2 Diclorpropan	$(\dot{n}_{Cl})_1^0 \cdot U_2 = 1,204 \cdot 10^{-3}$	$1,5474 \cdot 10^{-1}$
Clo	$(\dot{n}_{Cl})_1^0 \cdot (1 - U_1 - U_2) = 2,0074 \cdot 10^{-2}$	$7,2265 \cdot 10^{-1}$
Propylen	$(\dot{n}_{Cl})_1^0 \cdot (4 - U_1 - U_2) = 8,4394 \cdot 10^{-2}$	8,9373
Hydroclorua HCl	$(\dot{n}_{Cl})_1^0 \cdot U_1 = 1,623 \cdot 10^{-4}$	$4,885 \cdot 10^{-3}$
	$\sum_i (\dot{n}_i C_{pi})_1^E$	9,839

Như vậy:

$$\left(\overline{\sum_i \dot{n}_i C_{pi}} \right)_1 = \left[(\sum_i \dot{n}_i C_{pi})_1^0 + (\sum_i \dot{n}_i C_{pi})_1^E \right] \frac{1}{2} = \frac{9,854 + 9,839}{2} = 9,847 \text{ [W/K]}.$$

7. Bảng các giá trị trung bình $(\bar{r}_1)_1$ và $(\bar{r}_2)_1$ từ 5/ và $\sum_i (\dot{n}_i C_{pi})_1^E$ đã tính được từ 6/ ở trên, đem thay vào phương trình (e) ta có:

$$9,847 \cdot 20 = (8,513 \cdot 10^{-2} \cdot 111970 + 0,60892 \cdot 184220) 2,0268 \cdot 10^{-3} \Delta Z_1 + \\ + 2,8,38 \cdot (200 - 210) \cdot 0,1596 \cdot \Delta Z_1 = 201,35 \cdot \Delta Z_1.$$

$$\Delta Z_1 = 0,978 \text{ m}, \Delta V_R = V_{R1} = 1,981 \cdot 10^{-3} [\text{m}^3].$$

8. Bảng giá trị này của ΔZ_1 cũng như các giá trị $(\bar{r}_1)_1$ và $(\bar{r}_2)_1$ ta tính giá trị gần đúng tiếp theo của $(\Delta U_1)_1$, $(\Delta U_2)_1$ theo phương trình (c) và (d). Ta có:

$$(\Delta U_1)_1 = (U_1)_1 = 8,5125.10^{-2} \frac{2,0268.10^{-3}}{2,144.10^{-2}} .0,978 = 7,870.10^{-3}.$$

$$(\Delta U_2)_1 = (U_2)_1 = 0,60892 \frac{2,0268.10^{-3}}{2,144.10^{-2}} .0,978 = 5,630.10^{-2}.$$

9. Từ các phương trình (m) và (n), bằng sử dụng các giá trị gần đúng của độ chuyển hoá ở cuối khoảng thứ nhất mới tính được, ta có:

$$(r_1)_1^E = 1,0960.10^{-1} [\text{mol/s.m}^3].$$

$$(r_2)_1^E = 0,64060 [\text{mol/s.m}^3].$$

Rõ ràng những giá trị này trên thực tế là gần như không khác với các giá trị đã giả thiết đầu tiên, cho nên việc lặp lại quá trình tính toán một lần nữa là không cần thiết.

Khoảng nhiệt độ tiếp theo chúng ta lại chọn $\Delta T_2 = 20\text{K}$. Nhiệt độ ở điểm đầu khoảng thứ 2 sẽ là:

$$T_2^0 = T_1^E = 493 \text{ K}$$

Và ở điểm cuối sẽ là:

$$T_2^E = 513\text{K}, \text{ nhiệt độ trung bình là:}$$

$$\bar{T}_2 = 503\text{K}.$$

10. Giả thiết đầu vào các giá trị của $(r_1)_2$ và $(r_2)_2$:

$$\begin{aligned} (r_1)_2 &= 1,4679.10^5 .e^{-15,12724} \frac{(1 - 0,00787 - 0,05630)(4 - 0,00787 - 0,05630)}{(1 - 0,2.0,05630)^2} = \\ &= 1,4897.10^{-1} [\text{mol/s.m}^3]. \end{aligned}$$

11. Thay những giá trị này và $\sum_i (n_i C_{pi})_1^E$ ở 6/ vào phương trình cân bằng nhiệt (e):

$$\begin{aligned} 9,849.20 &= (1,4897.10^{-1}.111790 + 0,69214.184220).2,0268.10^{-3}\Delta Z_2 + 28,38(200 \\ &- 230).0,1596.\Delta Z_2 = 156,30.\Delta Z_2 \end{aligned}$$

Từ đó ta có:

$$\Delta Z_2 = 1,260 [\text{m}]$$

12. Tính $(\Delta U_1)_2$ và $(\Delta U_2)_2$ bằng những giá trị từ 10/ và 11/ theo phương trình (c) và (d):

$$(\Delta U_1)_2 = 1,8952.10^{-2} (\Delta U_2)_2 = 8,8052.10^{-2}.$$

Như vậy độ chuyển hoá cho đến điểm cuối của khoảng thứ 2 theo lần tính gần đúng thứ nhất là:

$$(U_1)_2 = 2,6822.10^{-2}; (U_2)_2 = 1,4435.10^{-1}.$$

13. Tính vận tốc phản ứng ở cuối khoảng thứ 2 theo phương trình (m) và (n):

$$(r_1)_2^E = 0,17867 \text{ mol/s.m}^3; (r_2)_2^E = 0,66588 \text{ mol/s.m}^3.$$

Trị số trung bình:

$$(\bar{r}_1)_2 = \frac{(r_1)_1^E + (r_1)_2^E}{2} = \frac{0,10166 + 0,17867}{2} = 0,14417 \text{ mol/s.m}^3$$

$$(\bar{r}_2)_2 = \frac{(r_2)_2^0 + (r_2)_2^E}{2} = \frac{0,64093 + 0,66588}{2} = 0,65341 \text{ mol/s.m}^3$$

14. Bằng các giá trị $(U_1)_2$ và $(U_2)_2$ từ 12/ ta tính được dòng cấu tử $(\dot{n}_i)_2^E$ của các cấu tử riêng biệt và $\sum_i (\dot{n}_i C_{pi})_2^E$ bằng phương pháp tương tự như đã nêu ở điểm 6/. Đã thu được:

$$\sum_i (\dot{n}_i C_{pi})_2 = 9,815 \text{ [W/K]}$$

Sử dụng các trị số trung bình $(\bar{r}_1)_2$ và $(\bar{r}_2)_2$ từ 13/ bằng phương trình (e) ta tính được một trị số gần đúng, tốt hơn của ΔZ_2 :

$$\Delta Z_2 = 1,283 \text{ m}; (\Delta V_R)_2 = 2,600.10^{-3} \text{ m}^3.$$

$$(V_R)_2 = 4,581.10^{-3} \text{ m}^3.$$

15. Bằng giá trị gần đúng tốt hơn đã có ΔZ_2 áp dụng phương trình (c) và (d) ta tính được giá trị gần đúng chính xác hơn $(\Delta U_1)_2$ và $(\Delta U_2)_2$.

$$(\Delta U_1)_2 = 0,01868; (\Delta U_2)_2 = 0,08464.$$

Như vậy:

$$(U_1)_2 = 0,02655; (U_2)_2 = 0,14094.$$

16. Những giá trị này của $(U_1)_2$ và $(U_2)_2$ sẽ được sử dụng để tính $(r_1)_2^E$ và $(r_2)_2^E$, theo phương trình (m) và (n):

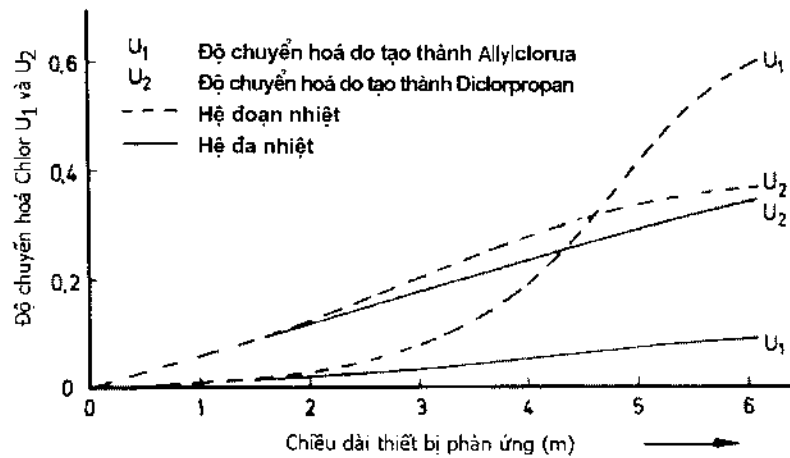
$$(r_1)_2^E = 0,17939 \text{ [mol/s.m}^3\text{]}.$$

$$(r_2)_2^E = 0,66854 \text{ [mol/s.m}^3\text{]}.$$

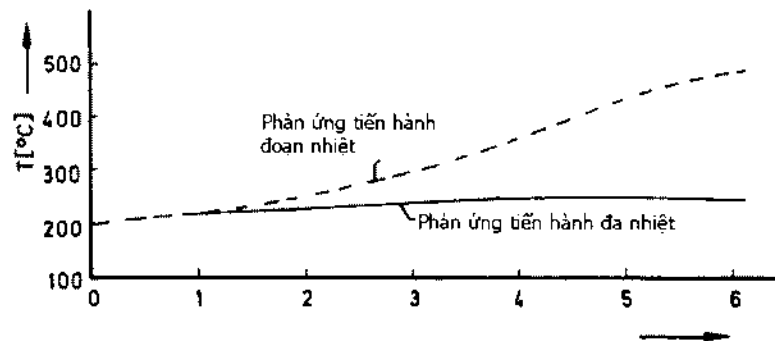
Bởi vì những giá trị này rất sát với những giá trị gần đúng đầu tiên cho nên quá trình tính toán có thể dừng lại.

Khoảng nhiệt độ tiếp theo, người ta thường chọn hẹp hơn chẳng hạn $\Delta T = 10\text{K}$, nhằm thu được một độ chính xác cao hơn.

Kết quả tính toán tiếp theo bằng phương pháp từng bước trình bày trên hình 3.9 và 3.10.



Hình 3.9. Đường cong độ chuyển hoá cho quá trình sản xuất allylchlorua trong một thiết bị đẩy lý tưởng (ví dụ 3.6)



Hình 3.10. Phân bố nhiệt độ cho quá trình sản xuất allylchlorua trong một thiết bị đẩy lý tưởng (ví dụ 3.6).

Từ các kết quả các ví dụ trên (ví dụ 6) ta có thể rút ra những kết luận tổng quát rất quan trọng sau đây:

Ở những miền nhiệt độ thấp, vận tốc phản ứng 1 tương đối nhỏ hơn vận tốc phản ứng 2 vì năng lượng hoạt hoá của phản ứng 1 lớn hơn năng lượng hoạt hoá của phản ứng 2. Mặt khác khi quá trình rút nhiệt của phản ứng tăng lên (do độ chênh lệch nhiệt độ giữa khối phản ứng và tác nhân tải nhiệt tăng lên), độ tăng nhiệt độ của khối phản ứng luôn có một giới hạn. Do việc rút nhiệt phản ứng, nhiệt độ của khối phản ứng đạt được 1 cực trị (khoảng 5,4 mét tính từ đầu vào thiết bị). Sau đó nhiệt độ khối phản ứng giảm.

Nhiệt độ cực đại cũng không cao, chỉ khoảng 260°C cho nên làm cho vận tốc của phản ứng 1 – phản ứng mong muốn – tạo thành allylchlorua không tăng vượt quá vận tốc của phản ứng 2. Điều đó có nghĩa là phương pháp công nghệ "quá trình đa nhiệt" dùng để sản xuất allylchlorua là không thích hợp.

Ngược lại, khi tiến hành quá trình đoạn nhiệt, nhiệt độ của khối phản ứng tăng lên cao hơn và quá trình tạo thành allylclorua sẽ thuận lợi hơn so với quá trình tạo thành dicloropropan. Để làm rõ vấn đề này, trên hình 3.9, 3.10 cũng trình bày cả những đường cong tương ứng, trong trường hợp quá trình là đoạn nhiệt. Trình tự tính toán cho trường hợp quá trình là đoạn nhiệt là hoàn toàn tương tự chỉ có trong phương trình cân bằng nhiệt sẽ không có số hạng: $k_w(A_w)_L(T_w - T)dZ$ mà thôi.

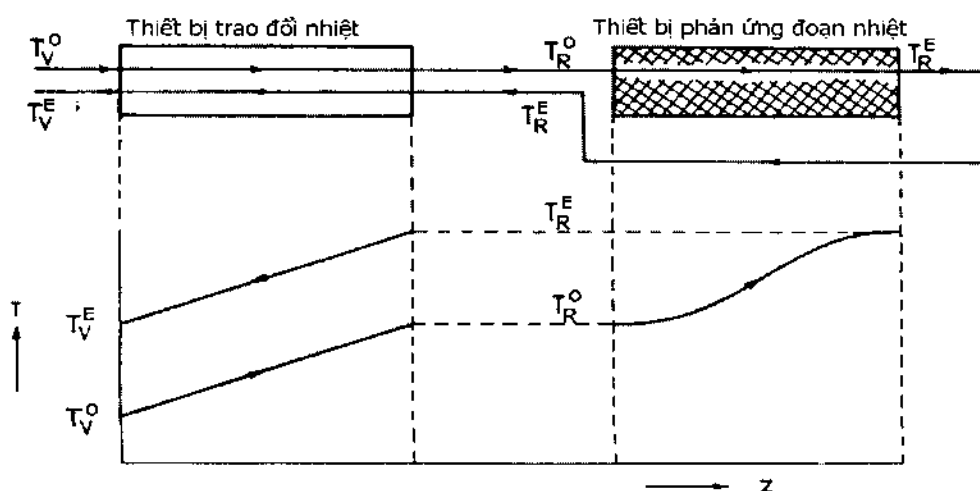
Tuy vậy, trong khi tiến hành tiến hành quá trình đoạn nhiệt cũng hình thành một lượng đáng kể dicloropropan, bởi vì nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng ở ngay đầu thiết bị đẩy lý tưởng hãy còn rất thấp. Hiệu suất allylclorua sẽ cao hơn nếu như quá trình trong thiết bị có khuấy trộn ngược, ở nhiệt độ khoảng 450°C (có thể xem thêm ví dụ sau ví dụ 3.10).

3.2.4.3 Các thiết bị phản ứng hoạt động theo phương thức "tự động" nhiệt

Nếu như trong thiết bị phản ứng, xảy ra những phản ứng toả nhiệt thì về phương diện kinh tế, chắc chắn người ta sẽ cố gắng bằng mọi cách để tận dụng nhiệt năng đó của phản ứng hoá học. Chẳng hạn để đun nóng dòng nguyên liệu vào, đặc biệt khi phản ứng phải xảy ra ở nhiệt độ cao mà các chất tham gia phản ứng lại đang ở trạng thái nhiệt độ thấp hay ở nhiệt độ thường. Quá trình công nghệ như vậy người ta gọi là quá trình "tự động nhiệt" bởi vì ở đây để đun nóng dòng nguyên liệu cấp vào không cần phải cấp nhiệt từ bên ngoài cho hệ, mà nhiệt độ của phản ứng cũng vẫn đảm bảo. Quá trình tận dụng nhiệt, nghĩa là hệ làm việc theo chế độ "tự động nhiệt" sau khi các phản ứng đã châm mồi và hệ đạt trạng thái ổn định. Chúng ta xem xét hai trường hợp:

1. Thiết bị đẩy lý tưởng đoạn nhiệt với trao đổi nhiệt giữa dòng khí phản ứng đi ra và dòng tác nhân phản ứng đi vào.

2. Một thiết bị phản ứng kiểu ống chùm, trao đổi nhiệt bên trong giữa dòng khí phản ứng đi ra và dòng tác nhân phản ứng đi vào.



Hình 3.11: Sơ đồ thiết bị phản ứng kiểu ống có đun nóng dòng vào bằng dòng đi ra trong 1 thiết bị trao đổi nhiệt bên ngoài.

3.2.4.3.1. Thiết bị đẩy lý tưởng, đoạn nhiệt, trao đổi nhiệt bên ngoài giữa dòng vào và dòng ra

Chúng ta xét hệ như ở hình 3.11. Cân bằng nhiệt của thiết bị này, theo phương trình (3.131) trên cơ sở sử dụng những ký hiệu như đã trình bày ở hình vẽ 3.11 ta có:

$$T_R^E - T_R^0 = \frac{C_k^0 \dot{V}^0}{\dot{m}_R \cdot C_p^0} \cdot \frac{(-\Delta_R H)}{v_k} U_k = \Delta T_d \cdot U_k \quad (3.134)$$

U_k thu được từ biểu thức vận tốc phản ứng và điều kiện phản ứng như đã trình bày ở phần trên (phần 3.2.4.1). Thành phần hỗn hợp đi vào thiết bị phản ứng đã cho và với biểu thức vận tốc phản ứng đã có, U_k phụ thuộc vào T_R^0 và vào tỷ số $V_R/\dot{V}^0$.

Nếu như C_p không phụ thuộc vào nhiệt độ và thành phần của hỗn hợp phản ứng và bằng C_p^0 , thì cân bằng nhiệt cho thiết bị trao đổi nhiệt sẽ là (như là thiết bị đun nóng sơ bộ, bề mặt trao đổi nhiệt là $A_{w,v}$):

$$\dot{m}_R C_p^0 (T_R^0 - T_V^0) = k_w \cdot A_{w,v} (T_R^E - T_R^0) \quad (3.135)$$

Thay phương trình (3.134) vào (1.135) ta có:

$$T_R^0 - T_V^0 = \frac{k_w A_{w,v}}{\dot{m}_R C_p^0} \Delta T_d U_k \quad (3.136)$$

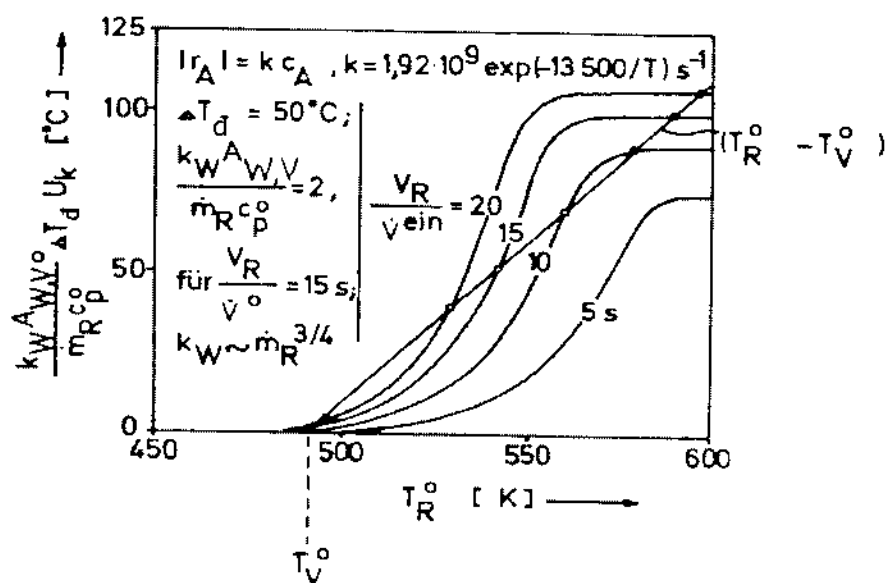
Từ đó, có thể thấy rằng sự tăng nhiệt độ của dòng vào trong thiết bị trao đổi nhiệt sẽ bằng độ tăng nhiệt độ trong thiết bị phản ứng, đem nhân với đại lượng $k_w \cdot A_{w,v} / (\dot{m}_R \cdot C_p^0)$. Biểu thức ở vế trái của phương trình (3.136) tỷ lệ thuận với nhiệt lượng do mỗi đơn vị khối lượng của dòng vào nhận được trong thiết bị trao đổi nhiệt, biểu thức vế phải của phương trình tỷ lệ thuận với nhiệt phản ứng. Xem T_R^0 như một biến số, xây dựng sự phụ thuộc của các đại lượng ở vế phải và vế trái vào T_R^0 , thì giao điểm của các đường cong sẽ thoả mãn phương trình và chúng (các giao điểm đó) là những điểm làm việc có thể của hệ.

Hình 3.12 trình bày những đường cong với phản ứng toả nhiệt bậc nhất, và với các tỷ lệ $V_R/\dot{V}^0$ khác nhau. Ở đây giả thiết rằng trị số K_w tỷ lệ thuận với $\dot{m}_R^{3/4}$. Các thông số liên quan cũng đều đã trình bày trên hình 3.12.

Từ hình vẽ trên, cũng cho thấy rằng, một phương thức làm việc ổn định của thiết bị phản ứng với một độ chuyển hoá cao chỉ khi giá trị của tỷ số $V_R/\dot{V}^0$ lớn hơn một giới hạn nào đó. Trong vùng này, khoảng nhiệt độ trong thiết bị phản ứng sẽ rất nhạy với mỗi một biến động của dòng tác nhân phản ứng.

Khi nâng cao dòng khối lượng của các tác nhân phản ứng, phản ứng sẽ bị dập tắt ở một giá trị nào đó của tỷ lệ $V_R/\dot{V}^0$. Trong ví dụ của chúng ta xét là khi trị số đó giảm đến thấp hơn:

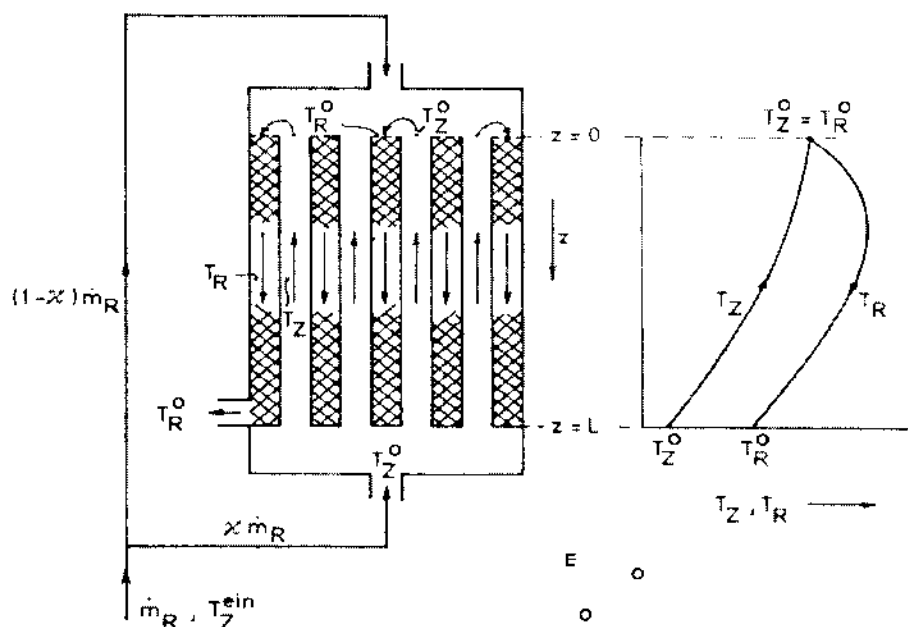
$$V_R/\dot{V}^0 = 8,6s$$



Hình 3.12: Các điểm làm việc của thiết bị kiểu ống (dãy lý tưởng) đoạn nhiệt có bộ trao đổi nhiệt bên ngoài giữa dòng ra và dòng vào và đối với những giá trị $V_R/\dot{V}_0$ khác nhau.

3.2.4.3.2. Thiết bị kiểu ống chùm, trao đổi nhiệt bên trong giữa hỗn hợp phản ứng và dòng tác nhân phản ứng đi vào

Ở phần đầu của giáo trình này chúng ta cũng đã đề cập đến việc điều khiển nhiệt độ thiết bị phản ứng kiểu ống chùm bằng dòng khí nguyên liệu của phản ứng. Bây giờ ta xét một cách định lượng thiết bị phản ứng kiểu ống chùm có trao đổi nhiệt giữa hỗn hợp phản ứng và dòng khí tác nhân phản ứng (dòng khí nguyên liệu mới đi vào).



Hình 3.13: Thiết bị phản ứng kiểu ống chùm trao đổi nhiệt bên trong giữa hỗn hợp phản ứng và dòng tác nhân phản ứng đi vào.

Như hình 3.13 cho thấy, trong vùng đun nóng sơ bộ (chưa có phản ứng xảy ra, nghĩa là $dU_k = 0$), theo phương trình (3.112), ta có:

$$\chi \dot{m}_R C_p^0 dT_Z = k_w(A_w)_L(T_z - T_R)dZ \quad (3.137)$$

Và trong vùng phản ứng:

$$\dot{m}_R C_p^0 dT_R = k_w(A_w)_L(T_z - T_R)dZ + C_k^0 \dot{V}^0 \frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|} dU_k \quad (3.138)$$

Trong các phương trình này nếu xem nhiệt dung riêng của môi trường $C_p = \text{const} = C_p^0$, ngoài ra nhiệt trở giữa hai môi trường trao đổi nhiệt qua thành cũng bị hạn chế; χ là phần dòng vào chảy qua bộ truyền nhiệt bên trong và điều đó cũng có nghĩa là phần $(1-\chi)$ được dẫn thẳng vào vùng phản ứng.

Điều kiện biên của bài toán là:

$$T_Z = T_Z^0 \quad \text{Khi } Z = L \quad (a)$$

$$T_R = T_R^0 = (1 - \chi) T_Z^0 + \chi T_Z^E \quad \text{Khi } Z = 0 \quad (b)$$

$$U_k = 0 \quad \text{Khi } Z = 0 \quad (c)$$

Hệ phương trình trên có thể giải được bằng máy tính khi biểu thức mô tả động học là tường minh và nhờ đó, ta có thể tính được các thông số ΔT_d , $k_w(A_w)_L/\dot{m}_R C_p^0$ và χ .

Để xem xét một cách định tính tính "tự động nhiệt" của thiết bị phản ứng kiểu ống chùm, chúng ta đưa ra đây một trường hợp đơn giản, trong đó xem $\chi = 1$ (nghĩa là toàn bộ dòng tác nhân phản ứng đó đều qua trao đổi nhiệt và không có một phần khí nguyên liệu "còn nguội" nào được đưa thẳng vào vùng phản ứng cả). Dem phương trình (3.138) trừ đi phương trình (3.137), ta có:

$$\dot{m}_R C_p^0 d(T_R - T_Z) = C_k^0 \dot{V}^0 \frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|} dU_k \quad (3.139)$$

Chú ý đến các điều kiện biên (b) và (c) đem tích phân phương trình ta có:

$$T_R - T_Z = C_R^0 \dot{V}^0 \frac{(-\Delta_R H)}{\dot{m}_R C_p^0 |v_k|} U_k = \Delta T_d \cdot U_k \quad (3.140)$$

Dem thay biểu thức này cho số hạng $(T_R - T_Z)$ vào phương trình (3.137), ta có:

$$\frac{\dot{m}_R C_p^0}{k_w(A_w)_L} dT_Z = -\Delta T_d U_k \cdot dZ \quad (3.141)$$

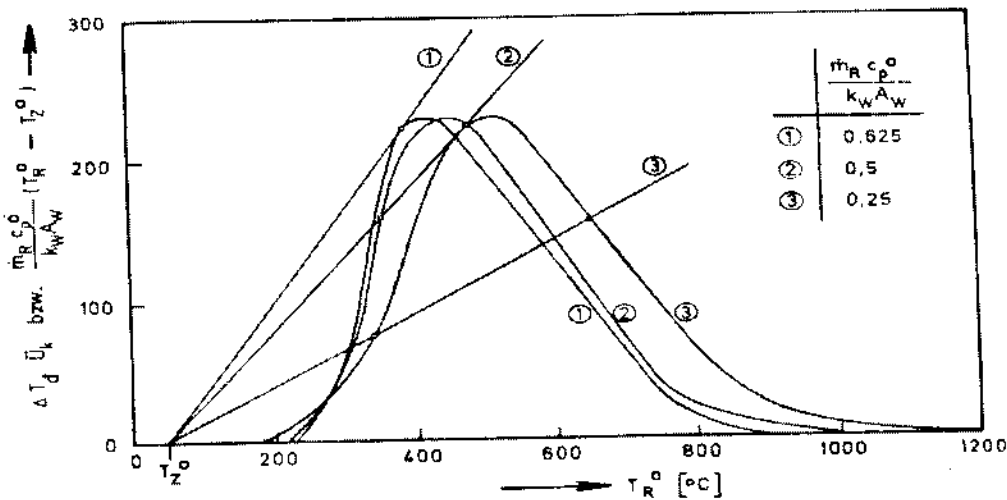
sau khi tích phân từ cận $z = 0$ đến $z = L$, ta có:

$$\frac{\dot{m}_R C_p^0}{k_w \cdot (A_w)} (T_R^0 - T_Z^0) = \frac{\Delta T_d}{L} \int_0^L \bar{U}_k dZ = \Delta T_d \bar{U}_k \quad (3.142)$$

Trong phương trình (3.142), $\bar{U}_k$ là độ chuyển hoá trung bình tính cho toàn bộ chiều dài của thiết bị và đại lượng $\Delta T_d \cdot \bar{U}_k$ mô tả động lực trung bình của quá trình trao đổi nhiệt. Với mỗi hệ đã cho, $\bar{U}_k$ phụ thuộc vào T_R^0 và $\frac{k_w \cdot (A_w)}{\dot{m}_R C_p^0}$.

Với những phản ứng thuận nghịch, $\bar{U}_k$ là hàm số có cực trị của biến T_R^0 . Độ tăng nhiệt độ tổng thể của dòng vào là bằng tích của động lực trung bình của quá trình trao đổi nhiệt $\Delta T_d \cdot \bar{U}_k$ với đại lượng $\frac{k_w \cdot (A_w)}{\dot{m}_R C_p^0}$.

Đồ thị biểu diễn cả hai vế của phương trình (3.142) thành những hàm số của nhiệt độ dòng tác nhân phản ứng đi vào lớp xúc tác với những giá trị khác nhau của $\frac{\dot{m}_R C_p^0}{k_w \cdot (A_w)}$ trình bày trên hình 3.14.



Hình 3.14: Những điểm làm việc có thể của một thiết bị kiểu ống chùm có trao đổi nhiệt bên trong (phản ứng thuận nghịch tỏa nhiệt).

Cả những đường thẳng mô tả nhiệt lượng thoát ra từ hỗn hợp phản ứng (vế trái phương trình (3.142)) và đường cong mô tả nhiệt do phản ứng tỏa ra (vế phải phương trình (3.142)) đều phụ thuộc vào giá trị của đại lượng $\frac{\dot{m}_R C_p^0}{k_w \cdot (A_w)}$. Điểm cắt nhau giữa các đường thẳng

thoát nhiệt và các đường cong tỏa nhiệt tương ứng chính là *những điểm làm việc có thể* của hệ. Với một năng suất đã cho, nếu như dung lượng trao đổi nhiệt (nghĩa là đại lượng $K_w A_w$) quá nhỏ và như vậy thì nhiệt độ của dòng vào T_R^0 thấp, và trên thực tế, độ chuyển hoá là

không đáng kể. Với điều kiện của đường cong (1) trên hình 3.14 đường thẳng còn cho thấy một điểm làm việc ổn định của thiết bị ở độ chuyển hoá cao.

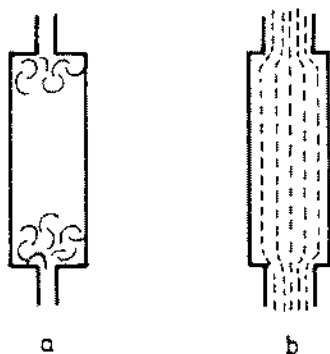
Ngược lại khi dung lượng trao đổi nhiệt trong thiết bị quá lớn (đường cong (3) trên hình 3.14) thì nhiệt độ của phản ứng sẽ quá cao và điều đó sẽ không có lợi cho phản ứng thuận nghịch, toả nhiệt. Vì vậy không nên chọn một dung lượng trao đổi nhiệt quá lớn so với mức độ cần thiết, chẳng hạn như tương quan đã có ở đường cong (2) hình 3.14.

Thông số $\frac{\dot{m}_R C_p^0}{k_w (A_w)}$ thường không nhạy với sự thay đổi của năng suất (vì nó chỉ tỷ lệ thuận với $\dot{m}_R^{1/4}$), còn hệ số truyền nhiệt k_w tỷ lệ với $\dot{m}_R^{3/4}$. Trong thực tiễn từ đây người ta tính được bề mặt trao đổi nhiệt A_w , mặt khác một phần của dòng tác nhân nguội không đi vào $(1 - \chi)\dot{m}_R$ thiết bị trao đổi nhiệt, mà đi thẳng vào lớp xúc tác. Khi bề mặt truyền nhiệt hoặc bị bẩn, hoặc bị thu hẹp lại trong quá trình làm việc, cũng như do xúc tác trở nên kém hoạt động hơn, người ta đem tăng giá trị của χ , phần dòng vào đi vào trao đổi nhiệt, để đảm bảo một độ chuyển hoá cao hơn.

5. Sai lệch về cấu trúc dòng trong một thiết bị đẩy lý tưởng

Những sai lệch về cấu trúc dòng trong một thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng do hai hiệu ứng sau:

- Sự khuấy trộn theo chiều trục.
- Không đạt được một mức độ khuấy trộn lý tưởng theo hướng kính.



Hình 3-15: Sai lệch với mô hình đẩy lý tưởng:

- Do tạo xoáy (khuếch tán theo chiều trục)
- Do dòng chảy màng (khuấy trộn theo hướng kính kém).

Theo hình 3.15 a do lắp đặt mà ở lối vào và lối ra khỏi thiết bị tạo nên những dòng xoáy, chính các xoáy đó gây nên hiện tượng khuấy trộn theo chiều trục. Hình 3.15b chỉ ra trường hợp của một chế độ dòng chảy màng, ở đây vận tốc dòng phân bố thành dạng parabol theo đường kính dòng chảy và môi trường liên tục ở trên thành ống sẽ có thời gian lưu rất lớn hơn những phần tử khác và so với trong điều kiện thiết bị đẩy lý tưởng. Ngược lại các phần tử gần trục ống lại có một thời gian lưu ngắn hơn. Quá trình khuấy trộn theo hướng kính trong trường hợp này rất kém và trên thực tế chỉ là theo cơ chế khuếch tán phân tử. Một

phần tử nào đó của dòng chảy sẽ bị trộn lẫn rất kém với phần khác mà gần như chuyển động một cách độc lập đi qua ống thiết bị phản ứng. Người ta gọi ở đây là *dòng chảy phân lập* (*). Tất cả những hiệu ứng đã kể trên đều làm cho độ chuyển hoá trong thiết bị giảm đi, chúng ta sẽ xem xét chúng một cách định lượng, ở phần sau.

IV. TÍNH TOÁN THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KHUẤY LÝ TƯỞNG, LÀM VIỆC LIÊN TỤC

Nhờ khuấy trộn rất mạnh hay còn gọi là trộn lẫn hoàn toàn mà cũng như ở thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn, ở đây nồng độ của tất cả các cấu tử, các tính chất vật lý của hỗn hợp phản ứng cũng như nhiệt độ đều như nhau ở mọi điểm của không gian phản ứng, vì vậy người ta còn gọi thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng là thiết bị “đẳng hướng”, nó hoàn toàn ngược với các thiết bị kiểu đẩy lý tưởng vừa xét ở phần trên.

Về phương diện cấu trúc, nếu như điều kiện khuấy lý tưởng tồn tại, và thành thiết bị không gây nên một hiệu ứng nào đến vận tốc của phản ứng thì thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục thường là những nồi trụ có trang bị cơ cấu khuấy hoàn chỉnh.

Nguyên liệu được đưa vào thiết bị và khối phản ứng liên tục được tháo ra khỏi thiết bị. Tất nhiên thiết bị cũng được trang bị các cơ cấu trao đổi nhiệt phù hợp với yêu cầu về nhiệt của quá trình.

4.1. Cân bằng chất của các thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng làm việc liên tục

Cũng như ở trường hợp thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn, sự khuấy trộn trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục là rất mạnh làm cho hệ số khuếch tán các cấu tử dẫn đến vô cùng cho nên sự chênh lệch mật độ dòng dẫn là không tồn tại, hay nói một cách khác, trong phương trình cân bằng chất tổng quát, số hạng $\text{div}(\mathbf{D}_{\text{eff}} \text{grad} C_i)$ không còn nữa, vì vậy ta có:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(C_i \vec{w}) + \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (3.143)$$

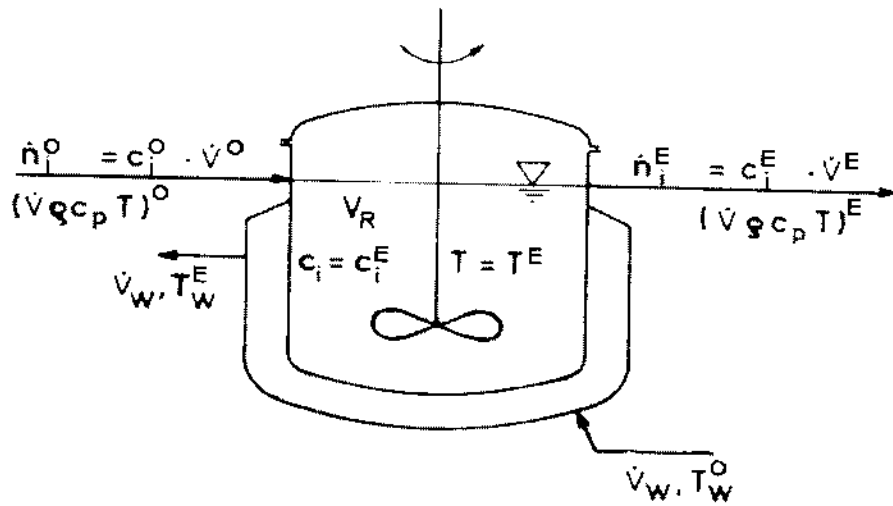
Với toàn bộ thiết bị rõ ràng ta phải tích phân phương trình (3.143) trong toàn bộ thể tích phản ứng, mặt khác ta cũng cần thấy rằng đại lượng:

$$-\int_{V_R} \text{div}(C_i \vec{w}) dV_R \text{ là đại lượng mô tả sự khác nhau về lượng chất } i \text{ trong dòng chảy}$$

vào và chảy ra khỏi thiết bị:

$$\text{nghĩa là} \quad -\int_{V_R} \text{div}(C_i \vec{w}) dV_R = C_i^o \dot{V}^o - C_i^E \dot{V}^E = \dot{n}_i^o - \dot{n}_i^E \quad (3.144)$$

(*) có thể gọi là dòng chảy cách biệt (segregation flow).



Hình 3.16: Sơ đồ thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục.

Vì nồng độ của các cấu tử và do đó vận tốc phản ứng tại mọi điểm trong không gian phản ứng là như nhau sử dụng phương trình (3.144) và tích phân phương trình (3.143) ta được :

$$V_R \frac{dC_i^E}{dt} = C_i^o \cdot \dot{V}^o - C_i^E \cdot \dot{V}^E + V_R \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (3.145)$$

Với $\dot{V}^o$ và $\dot{V}^E$ là lưu lượng dòng vào và ra khỏi thiết bị, C_i^o và C_i^E là nồng độ cấu tử thứ i ở đầu vào và ở đầu ra cũng như ở trong thiết bị .

Tỷ số $V_R / \dot{V}^E$ có thứ nguyên là thời gian, được gọi là thời gian lưu trung bình của khối phản ứng trong thiết bị :

$$\tau = V_R / \dot{V}^E \quad (3.146)$$

Sử dụng đại lượng thời gian lưu ta viết cân bằng chất cho thiết bị dưới dạng :

$$\frac{dC_i^E}{dt} = \frac{C_i^o}{\tau} \cdot \frac{\dot{V}^o}{\dot{V}^E} - \frac{C_i^E}{\tau} + \sum_j v_{ij} r_j \quad (3.147)$$

Nhưng $V^o \cdot \rho^o = V^E \cdot \rho^E$ cho nên :

$$\frac{dC_i^E}{dt} = \frac{C_i^o}{\tau} \cdot \frac{\rho^E}{\rho^o} - \frac{C_i^E}{\tau} + \sum_j v_{ij} r_j \quad (3.148)$$

Trong đó ρ^o và ρ^E là khối lượng riêng của hỗn hợp ở đầu vào và đầu ra khỏi thiết bị .

Như đã biết, với mỗi cấu tử tham gia phản ứng đều phải thiết lập một phương trình cân bằng chất và phương trình cân bằng chất đã được thiết lập (3.148) là cân bằng cấu tử thứ i

tham gia vào j phản ứng hoá học ($j = 1, 2, \dots, m$), trong thiết bị khuấy lý tưởng liên tục ở trạng thái không ổn định. Vận tốc phản ứng hoá học ngoài là hàm của nồng độ các cấu tử còn là hàm của nhiệt độ, do đó hệ phương trình cân bằng chất bao giờ cũng phải giải đồng thời với phương trình cân bằng nhiệt.

Trước hết ta xét quá trình đẳng nhiệt

Trong trường hợp này, để mô tả sự biến đổi nồng độ của một cấu tử i nào đó theo thời gian khi có chẳng hạn một sự thay đổi ngẫu nhiên của đầu vào ($C_i, \dot{V}^0$) hoặc khi thiết bị chuyển từ trạng thái ổn định này sang trạng thái ổn định khác chỉ cần hệ phương trình cân bằng chất (3.148). Hệ phương trình này có thể tích phân được khi quá trình hoá học không thay đổi thể tích ($\rho^0 = \rho$) và phản ứng là không thuận nghịch, bậc 1. Trường hợp chung nghĩa là với bậc phản ứng khác 1 ($n \neq 1$) chỉ có thể tích phân được trong những trường hợp đặc biệt.

Ở trạng thái ổn định của thiết bị $\frac{dC_i}{dt} = 0$ hệ phương trình cân bằng chất (3.148) trở nên đơn giản, thành một hệ phương trình đại số:

$$0 = C_i^0 \cdot \dot{V}^0 - C_i^E \dot{V}^E + V_R \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (3.149)$$

Hoặc:

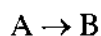
$$0 = \dot{n}_i^0 - \dot{n}_i^E + V_R \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (3.150)$$

Và viết theo dạng phương trình (3.148) sử dụng đại lượng thời gian lưu trung bình τ , ta có:

$$0 = \frac{C_i^0}{\tau} \frac{\rho^E}{\rho^0} - \frac{C_i^E}{\tau} + \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (3.151)$$

Ví dụ 3.6:

Có phản ứng bậc 1 dạng:



Với $\nu_A = -1$, $\nu_B = 1$

$\rho^E/\rho^0 = 1$, $\sum_j v_{ij} r_j = -k \cdot C_A$, kể từ $t = 0$, hãy tính xem sau bao nhiêu lâu, thiết bị hoạt

động ổn định.

GIẢI:

Theo phương trình (3.151), trong trạng thái thiết bị hoạt động ổn định ta có:

$$0 = \frac{C_i^0}{\tau} - \frac{C_{A,S}^E}{\tau} - k C_{A,S}^E, \quad (3.152)$$

với $C_{A,S}^E$ là nồng độ của cấu tử A đi ra khỏi thiết bị khi thiết bị ở trạng thái ổn định.

$$\text{hoặc :} \quad \frac{C_{A,S}^E}{C_A^o} = \frac{1}{(1 + k\tau)} \quad (3.153)$$

Trong trạng thái không ổn định ta có phương trình (3.148)

$$\frac{dC_A^E}{dt} = \frac{C_A^o}{\tau} - \frac{C_A^E}{\tau} - kC_A^E \quad (3.154)$$

Tại $t = 0$, $C_A = 0$, tích phân phương trình này ta được:

$$\frac{C_A^E}{C_A^o} = \frac{1}{1 + k\tau} (1 - e^{-(1+k\tau)t/\tau}) \quad (3.155)$$

Lấy phương trình (3.153) đem trừ đi phương trình (3.154) rồi đem chia cho phương trình (3.153) ta có :

$$\frac{C_{A,S}^E - C_A^E}{C_{A,S}^E} = e^{-(1+k\tau)t/\tau} \quad (3.156)$$

Thời gian cần thiết để nồng độ cấu tử A trong hỗn hợp phản ứng và do đó ở đầu ra của thiết bị thay đổi một lượng $C_{A,S}^E - C_A^E$ để đạt đến nồng độ $C_{A,S}^E$ của trạng thái ổn định sẽ là:

$$t = - \frac{\tau}{1 + k\tau} \ln \left(\frac{C_{A,S}^E - C_A^E}{C_{A,S}^E} \right) \quad (3.157)$$

trong đó $\tau = \frac{V_R}{V}$ là thời gian lưu trung bình của khối phản ứng trong thiết bị.

Trong trường hợp thiết bị ở trạng thái ổn định, và hệ chỉ có một phản ứng hoá học, thường sử dụng phương trình cân bằng chất ở dạng mô tả thông qua độ chuyển hoá của một cấu tử chìa khoá nào đó.

Đã có với hệ chỉ xảy ra một phản ứng hoá học :

$$n_i = \dot{n}_i^o + \frac{v_i}{|v_k|} \cdot \dot{n}_k^o \cdot U_k$$

Cho nên có :

$$\dot{n}_i^E - \dot{n}_i^o = \frac{v_i}{|v_k|} \cdot \dot{n}_k^o \cdot U_k \quad (3.158)$$

Đem thay vào phương trình cân bằng chất (3.150) ta được :

$$V_R = \frac{\dot{n}_k^o \cdot U_k}{|v_k| r} = C_k^o \dot{U}^o \frac{U_k}{|v_k| r} \quad (3.159)$$

Trong biểu thức vận tốc phản ứng $|v_k|r$ ở phương trình (3.159), nồng độ của các cấu tử cũng phải biểu diễn thông qua độ chuyển hoá của cấu tử chìa khoá U_k :

$$C_i^E = \frac{\rho^E}{\rho^o} (C_i^o + \frac{v_i}{|v_k|} C_k^o U_k) \quad (3.160)$$

Thể tích vùng phản ứng cần thiết V_R để đạt được độ chuyển hoá U_k khi cho trước điều kiện tiến hành quá trình : đẳng nhiệt, V^o , $C_i^o, \dots$. Do đó tính được bằng phương trình (3.159). Khi cho trước một độ chuyển hoá và năng suất yêu cầu $\dot{n}_p \left[\frac{\text{kmol A}_p}{\text{h}} \right]$, thể tích vùng phản ứng để đảm bảo năng suất đó sẽ là :

$$V_R = \dot{n}_p / |v_k|r \quad (3.161)$$

Trong biểu thức này, vận tốc phản ứng $|v_p|r$ cũng phải được biểu diễn thông qua độ chuyển hoá U_k .

Bảng sau đây liệt kê một số công thức tính toán thể tích vùng phản ứng của các thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục với một vài phản ứng điển hình.

Bảng 3.2: Thể tích phản ứng cần thiết của thiết bị khuấy lý tưởng hoạt động liên tục (k_c : hằng số cân bằng phản ứng)

STT	Phản ứng	Mô tả động học r	Thể tích vùng phản ứng V_R
1	$ v_A A + \dots \rightarrow v_p P + \dots$	$k_c C_A$	$\frac{\dot{n}_p}{v_p k C_A^o \left(\frac{\rho^E}{\rho^o} \right) (1 - U_A)}$
2	$ v_A A + \dots \rightarrow v_p P + \dots$	$k C_A^n$	$\frac{\dot{n}_p}{v_p k (C_A^o)^n \left(\frac{\rho^E}{\rho^o} \right)^n (1 - U_A)^n}$
3	$ v_A A + v_B B \rightarrow v_p P + \dots$	$k C_A C_B$	$\frac{\dot{n}_p}{v_p k C_A^o \left(\frac{\rho^E}{\rho^o} \right)^2 \left[C_B^o - \frac{ v_B }{ v_A } C_A^o U_A \right] (1 - U_A)}$
4	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} P$	$k_1 \left(C_A - \frac{C_P}{K_C} \right)$	$\frac{\dot{n}_p \cdot K_C}{k_1 \left(\frac{\rho^E}{\rho^o} \right) [K_C \cdot C_A^o (1 - U_A) - C_P^o - C_A^o \times U_A]}$

Ví dụ 3.7:

Cần phải sản xuất butyl acetat trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục với năng suất 100kg/h (0,2385mol/s). Nguyên liệu của phản ứng là CH_3COOH và $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ theo tỷ lệ 1:4,97, cho $\rho^0 = \rho = \text{const} = 750\text{kg/m}^3$, $M_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 0,074\text{ kg/mol}$, $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,060\text{ kg/mol}$, $M_{\text{AcBu}} = 0,116$.

$$r = k.C_A^2; k = 2,9.10^{-7}\text{m}^3.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Hãy tính thể tích vùng phản ứng cần thiết để $U_A = 0,5$ và tính lưu lượng dòng vào để đạt năng suất nói trên.

GIẢI:

Từ phương trình (3.159) ta tính được thể tích vùng phản ứng cần thiết để đạt độ chuyển hoá khác nhau:

$$V_R = \frac{\dot{n}_p}{|v_k|.r} \text{ với } r = k.C_A^2 = kC_A^0{}^2(1 - U_A)^2$$

Kết quả tính được ghi vào bảng sau đây:

U_k	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$V_R(\text{m}^3)$	0,332	0,420	0,548	0,747	1,075	1,680	2,986	6,719	26,875

Để đạt độ chuyển hoá $U_A = 0,5$ thì thể tích vùng phản ứng phải là :

$$V_R = V_R = \frac{0,2395}{2,9.10^{-7}(1753,2)^2(1 - U_A)^2} = 1,075\text{m}^3$$

Thể tích vùng phản ứng tương đương với một nồi dạng trụ đường kính 1m, cao 1,37m.

Để đạt độ chuyển hoá $n_p = 0,2395\text{ mol/s}$ dòng vào phải có lưu lượng:

$$V^0 = \frac{\dot{n}_p}{\left(\frac{v_p}{|v_k|}\right)C_K^0 U_K} = \frac{0,2345}{1753,2.0,5} = 2,73.10^{-4}\text{ m}^3/\text{s} = 0,983\text{m}^3/\text{h}$$

Nói chung, khi thể tích thiết bị phản ứng và các điều kiện ban đầu ($C_i^0, C_k^0, \dot{V}_0, \rho^0$) cũng như các số liệu động học đã cho trước, người ta có thể tính được độ chuyển hoá của một cấu tử k nào đó, hoặc với những giá trị của độ chuyển hoá U_k đã được chọn khác nhau ta bao giờ cũng tính được nồng độ của cấu tử trong hỗn hợp theo độ chuyển hoá đó (phương trình 3.160) rồi thay các nồng độ vào biểu thức động học trong phương trình (3.159) và tính được độ lớn khác nhau của vùng phản ứng cần thiết để đạt độ chuyển hoá tương ứng.

Thường người ta cũng xây dựng đồ thị $V_R - U_k$ bằng và đồ thị đó luôn luôn đọc được giá trị V_R cần thiết để đạt độ chuyển hoá U_k tương ứng. Ở ví dụ trên là bảng đã cho.

Như đã biết, nồng độ của cấu tử trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục bao giờ cũng là nồng độ của chúng ở đầu ra của thiết bị, cho nên cũng có thể đưa vào phương trình cân bằng chất đại lượng của đầu ra khỏi thiết bị.

Đã có :

$$\dot{n}_K^o = \frac{\dot{n}_K}{1 - U_K}$$

Cho nên:

$$C_K^o \cdot \dot{V}^o = \frac{C_K^E \cdot \dot{V}^E}{1 - U_K} \quad (3.162)$$

Đem thay vào phương trình cân bằng (3.159)

$$V_R = \dot{n}_K^o \frac{U_K}{|v_K|r} = C_K^o \cdot \dot{V}^o \frac{U_K}{|v_K|r} \text{ ta tính được } U_K :$$

$$U_K = \frac{\frac{V_R |v_K| r}{C_K^E \cdot \dot{V}^E}}{1 + \frac{V_R |v_K| r}{C_K^E \cdot \dot{V}^E}} \quad (3.163)$$

Đại lượng $\frac{V_R |v_K| r}{C_K^E \cdot \dot{V}^E}$ không có thứ nguyên gọi là chuẩn số Damkoehler I:

$$D_{al} = \frac{V_R |v_K| r}{C_K^E \cdot \dot{V}^E} \quad (3.164)$$

Do đó phương trình (3.163) viết được :

$$U_K = 1 - \frac{C_K^E \cdot \dot{V}^E}{C_K^o \cdot \dot{V}^o} = \frac{D_{al}}{1 + D_{al}} = 1 - \frac{1}{1 + D_{al}} \quad (3.165)$$

Với phản ứng không thuận nghịch, bậc 1 nghĩa là ($r = k \cdot C_K^E$)

$$D_{al} = \frac{V_R \cdot k}{\dot{V}^E} = k\tau \quad (3.164a)$$

Vì vậy :

$$U_K = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad (3.166)$$

4.2. Ghép nối các thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng dãy các thiết bị khuấy lý tưởng

Trong thực tế, thường ít khi người ta tiến hành phản ứng trong một thiết bị khuấy lý tưởng duy nhất, mà chúng thường được nối tiếp lẫn nhau thành một dãy, gọi là dãy hoặc chuỗi thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng. Điều kiện phản ứng trong một thiết bị nào đó của dãy sẽ không chịu ảnh hưởng bởi các quá trình ở các thiết bị đứng sau nó, và trong dãy ta giả thiết ở mọi thiết bị đều đạt mức khuấy trộn hoàn hảo - khuấy lý tưởng (hình 3.17).

Nếu gọi lần lượt các thiết bị là thứ 1, thứ 2, thứ n với N là số thiết bị đã được ghép nối nhau, trong điều kiện ổn định và với $V_{R,n}$ là thể tích thiết bị thứ n, cân bằng chất cho thiết bị thứ n đó sẽ là :

$$0 = \dot{n}_{i,n}^o - \dot{n}_{i,n}^E + V_{R,n} \left(\sum_j v_{ij} r_j \right)_n \quad (3.167)$$

Nếu như trong hệ chỉ xảy ra 1 phản ứng hoá học thì :

$$\left(\sum_j v_{ij} r_j \right)_n = r_n v_i$$

thì cân bằng chất cho cấu tử thứ i ở thiết bị thứ n sẽ là :

$$0 = \dot{n}_{i,n}^o - \dot{n}_{i,n}^E + V_{R,n} v_i r_n \quad (3.168)$$

Mặt khác dãy là liên tục nên ta có :

$$\dot{V}_{i,n}^o = \dot{V}_{i,n-1} \quad (3.169)$$

và :

$$\dot{n}_{i,n}^o = C_{i,n}^o \cdot \dot{V}_n^o = C_{i,n-1}^E \cdot \dot{V}_{n-1}^E = \dot{n}_{i,n-1}^E \quad (3.170)$$

Do đó phương trình cân bằng chất (3.168) có thể viết :

$$\dot{n}_{i,n-1}^E - \dot{n}_{i,n}^E + V_{R,n} v_i r_n = 0 \quad (3.171)$$

Với hệ chỉ có một phản ứng hoá học, ta đã có :

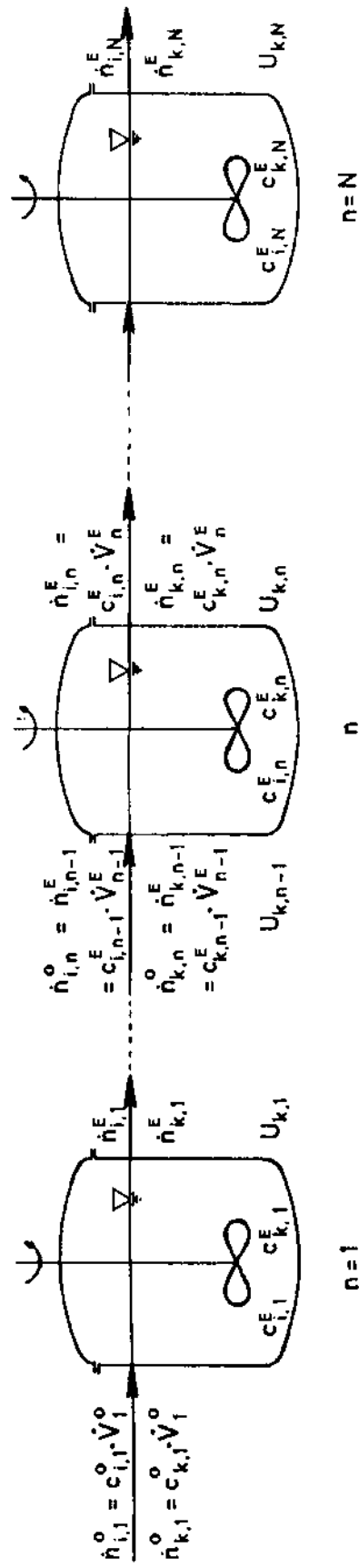
$$\dot{n}_i = \dot{n}_i^o + \frac{v_i}{|v_K|} \cdot \dot{n}_K^o U_K$$

cho nên:

$$\dot{n}_{i,n-1}^E = \dot{n}_{i,1}^o + \frac{v_i}{|v_K|} \cdot \dot{n}_{K,1}^o U_{K,n-1} \quad (3.172)$$

và:

$$\dot{n}_{i,n}^E = \dot{n}_{i,1}^o + \frac{v_i}{|v_K|} \cdot \dot{n}_{K,1}^o \cdot U_{K,n} \quad (3.173)$$



Hình 3-17: Sơ đồ mô tả một hệ thống thiết bị lý tưởng làm việc liên tục ghép nối tiếp

với $U_{k,n-1}$ và $U_{k,n}$ là độ chuyển hoá của cấu tử chìa khoá k từ khi vào thiết bị thứ nhất cho đến khi ra khỏi thiết bị thứ $n-1$ cũng như thiết bị thứ n , nghĩa là :

$$U_{k,n-1} = \frac{C_{K,l}^o \cdot \dot{V}_l^o - C_{K,n-1}^E \cdot \dot{V}_{n-1}^E}{C_{K,l}^o \cdot \dot{V}_l^o} = \frac{\dot{n}_{K,l}^o - \dot{n}_{K,n-1}^E}{\dot{n}_{K,l}^o} \quad (3.174)$$

$$U_{k,n} = \frac{C_{K,l}^o \cdot \dot{V}_l^o - C_{K,n}^E \cdot \dot{V}_n^E}{C_{K,l}^o \cdot \dot{V}_l^o} = \frac{\dot{n}_{K,l}^o - \dot{n}_{K,n}^E}{\dot{n}_{K,l}^o} \quad (3.175)$$

Đem thay vào phương trình (3.172) và (3.173) vào phương trình (3.171) ta có :

$$U_{k,n} - U_{k,n-1} = \Delta U_{K,n} = \frac{V_{R,n}(|v_K|r)_n}{\dot{n}_{K,l}^o} = \frac{V_{R,n}(|v_K|r)_n}{C_{K,l}^o \dot{V}_l^o} \quad (3.176)$$

$$\text{hoặc : } \frac{V_{R,n}}{\dot{V}_l^o} = C_{K,l}^o \frac{\Delta U_{K,n}}{(|v_K|r)_n} \quad (3.177)$$

Trong các biểu thức (3.176) và (3.177) nồng độ của tất cả các cấu tử có mặt trong phương trình động học đều phải biểu diễn thông qua độ chuyển hoá U_k :

$$C_{i,n}^E = \frac{\rho_n^E}{\rho_l^o} (C_{i,l}^o + \frac{v_i}{|v_K|} \cdot C_{K,l}^o U_{K,n}) \quad (3.178)$$

Nếu như nhiệt độ của tất cả các bậc của dây như nhau , khi số bậc (số thiết bị) của dây N dẫn đến ∞ , dây các thiết bị khuấy lý tưởng sẽ hoàn toàn giống như một thiết bị đẩy lý tưởng. Thật vậy, từ phương trình (3.177) khi $N \rightarrow \infty$ và cũng cũng có nghĩa là $\Delta U_{K,n} \rightarrow 0$, ta có :

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta U_{K,n} \rightarrow 0} (C_{K,l}^o \sum_{n=0}^{n=N} \frac{\Delta U_{K,n}}{(|v_K|r)_n}) &= C_{K,l}^o \int_0^{U_K} \frac{dU_K}{|v_K|r} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\dot{V}_l^o} \sum_{n=0}^N V_{R,n} \right) = \frac{V_R}{\dot{V}_l^o} \end{aligned} \quad (3.179)$$

V_R ở đây là tổng thể tích của các thiết bị trong dây, như vậy, tùy theo số thiết bị trong dây, dây các thiết bị khuấy lý tưởng có thể làm việc như một thiết bị khuấy lý tưởng ($N = 1$) hoặc như một thiết bị đẩy lý tưởng ($N \rightarrow \infty$).

4.2.1. Phương pháp đại số tính toán thiết bị khuấy lý tưởng

Trong trạng thái ổn định, cân bằng chất cho cấu tử thứ i trong thiết bị thứ n là :

$$0 = C_{i,n-1}^E \dot{V}_{n-1}^E - C_{i,n}^E \dot{V}_n^E + V_{R,n} \left(\sum_j v_{ij} r_j \right)_n \quad (3.180)$$

mặt khác: $\dot{V}_{n-1}^E \cdot \rho_{n-1}^E = \dot{V}_n^E \cdot \rho_n^E$,

$$\text{Cho nên : } C_{i,n-1}^E = \frac{\rho_{n-1}^E}{\rho_n^E} \left[C_{i,n}^E - \frac{\dot{V}_{R,n}}{\dot{V}_n^E} (r_j v_{ij})_n \right] \quad (3.181)$$

Nếu như trong hệ chỉ xảy ra một phản ứng hoá học, bậc 1, nghĩa là:

$$\left(\sum_j v_{ij} r_j \right)_n = v_i k_n \cdot C_{i,n}^E \text{ thì phương trình (3.181) viết được :}$$

$$\frac{C_{i,n}^E}{C_{i,n-1}^E} \cdot \frac{\rho_{n-1}^E}{\rho_n^E} = \frac{1}{1 - v_i k_n \tau_n} \quad (3.182)$$

Với $\tau_n = \frac{V_{R,n}}{\dot{V}_n}$ là thời gian lưu trung bình của hỗn hợp trong thiết bị thứ n.

Từ phương trình (3.182), đối với thiết bị thứ 1 ta có $n = 1$; $C_{i,n-1} = C_{i,1}^o$

$$\frac{C_{i,1}^E}{C_{i,1}^o} \cdot \frac{\rho_1^o}{\rho_1^E} = \frac{1}{1 - v_i k_1 \tau_1} \quad (3.183)$$

Trường hợp nhiệt độ ở mọi bậc của dãy như nhau, nghĩa là dãy đẳng nhiệt $k_1 = k_2 = \dots = k_n = \dots = k_N$ đối với bậc thứ 2 của dãy ta có:

$$\frac{C_{i,1}^E}{C_{i,1}^o} \cdot \frac{\rho_1^o}{\rho_1^E} \cdot \frac{C_{i,2}^o \cdot \rho_2^o}{C_{i,2}^o \cdot \rho_2^E} = \frac{C_{i,2}^E}{C_{i,1}^o} \cdot \frac{\rho_1^o}{\rho_2^E} = \frac{1}{(1 - v_i k \tau_1)(1 - v_i k \tau_2)} \quad (3.184)$$

Và cho bậc thứ N:

$$\frac{C_{i,2}^E}{C_{i,1}^o} \cdot \frac{\rho_1^o}{\rho_2^E} = \frac{1}{\prod_{n=1}^N (1 - v_i k \tau_n)} \quad (3.185)$$

Nếu như $V_{R,1} = V_{R,2} = \dots = V_{R,n}$ có nghĩa là thời gian lưu trung bình của hỗn hợp phản ứng trong tất cả các bậc là như nhau : $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_n = \dots = \tau_N$ thì :

$$\frac{C_{i,N}^E}{C_{i,1}^o} \cdot \frac{\rho_1^o}{\rho_N^E} = \frac{1}{(1 - v_i k \tau)^N} \quad (3.186)$$

Cấu tử thứ i là chất phản ứng thì $v_i = -|v_i|$ cho nên độ chuyển hoá của nó kể từ đầu vào bậc thứ nhất cho đến khi ra khỏi thiết bị cuối cùng của dãy N thiết bị khuấy lý tưởng nối tiếp sẽ là :

$$U_{i,N} = 1 - \frac{\dot{n}_{i,N}^E}{\dot{n}_{i,1}^o} = 1 - \frac{C_{i,N}^E \cdot \rho_1^o}{C_{i,1}^o \cdot \rho_N^E} \quad (3.187)$$

Sử dụng phương trình (3.186) vào đây ta có :

$$1 - U_{i,N} = \frac{1}{(1 + |v_i|k\tau)^N} \quad (3.188)$$

Phương trình (3.188) cho thấy rằng, khi cho trước các thông số động học (k), thời gian lưu trung bình và số thiết bị trong dãy, sẽ tính được độ chuyển hoá của cấu tử thứ i nào đó $U_{i,N}$ qua quá trình chuyển hóa trong dãy. Ngược lại nếu như cho trước k và τ và đòi hỏi một độ chuyển hoá U_k nhất định nào đó, bằng phương trình này ta tính được số thiết bị cần thiết của dãy.

$$N = \frac{-\log(1 - U_{i,N})}{\log(1 + |v_i|k\tau)} \quad (3.189)$$

Những biểu thức tính toán ở trên, như đã giả thiết là cho trường hợp đơn giản: 1 phản ứng bậc 1, thời gian lưu trong tất cả các bậc như nhau, nhiệt độ các bậc như nhau (dãy đẳng nhiệt), và trong thực tế rất ít khi tồn tại hệ đơn giản như vậy, hay nói một cách khác, các giả thiết để có một hệ đơn giản không phải lúc nào cũng thoả mãn đối với một hệ thực.

Trong các trường hợp phức tạp: bậc phản ứng khác 1, thể tích các thiết bị trong dãy khác nhau,.... bài toán tính toán hệ thống thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng trở nên phức tạp và thường phải giải bằng phương pháp số. Ở đây trình bày một phương pháp lặp gần đúng: phương pháp Newton – Raphson:

Chẳng hạn có một cấu tử i nào đó chỉ tham gia vào một phản ứng hoá học bậc m , nghĩa là :

$$\left(\sum_j v_{i,j} r_j\right)_n = v_i k_n (C_{i,n}^E)^m$$

Và nếu như phản ứng không kèm theo sự thay đổi thể tích có nghĩa là :

$$\rho_1 = \rho_n = \text{const},$$

Thì phương trình (3.181) có thể viết:

$$\frac{C_{i,n}^E}{C_{i,n-1}^E} = 1 + v_i k_n \tau_n (C_{i,n}^o)^{m-1} \left(\frac{C_{i,n}^E}{C_{i,n-1}^E} \right)^m \quad (3.190)$$

Ta ký hiệu :

$$R_n = 2v_i k_n \tau_n (C_{i,n}^o)^{m-1} \quad (3.191)$$

$$S_n = \frac{C_{i,n}^E}{C_{i,n-1}^E} \quad (3.192)$$

Với các ký hiệu đó ta viết phương trình (3.190):

$$f(S_n) = S_n - \frac{R_n}{2} (S_n)^m - 1 = 0 \quad (3.193)$$

Nghiệm của phương trình này S_n thỏa mãn $1 \geq S_n \geq 0$, do đó nếu ta chọn $(S_n)_0$ là một nghiệm gần đúng nào đó của phương trình $f(S_n) = 0$ thì nghiệm gần đúng thích hợp hơn theo phương pháp Newton Raphson sẽ là :

$$(S_n)_1 = (S_n)_0 - \frac{f(S_n)_0}{f'(S_n)_0} \quad (3.194)$$

Từ phương trình (3.193) ta có :

$$f'(S_n) = 1 - \frac{mR_n}{2} (S_n)^{m-1} \quad (3.195)$$

Bằng sử dụng biểu thức này , theo phương pháp gần đúng Newton – Raphson ta có :

$$(S_n)_{\alpha+1} = (S_n)_\alpha - \frac{(S_n)_\alpha - \frac{R_n}{2} (S_n)_\alpha^m - 1}{1 - \frac{mR_n}{2} (S_n)_\alpha^{m-1}} \quad (3.196)$$

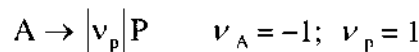
Trong phương trình này α là thứ tự bước lặp , m là bậc của phản ứng . Phương trình (3.196) có thể dùng để tính một dãy thiết bị khuấy lý tưởng với bất kỳ giá trị nào của k_n và τ_n . Người ta bắt đầu tính từ thiết bị thứ nhất, .. và nhận được các nghiệm tương ứng $S_1, S_2, \dots S_n$. Với toàn hệ thống ta có :

$$\frac{C_{i,N}}{C_{i,1}^0} = S_1 \cdot S_2 \cdot \dots S_N \quad (3.197)$$

Ta xét một ví dụ :

Ví dụ 3.8:

Cho phản ứng :



Xảy ra trong hệ 2 thiết bị khuấy lý tưởng ghép nối tiếp với $r_1 = 0,06635 C_{A,1}^{0,8}$ và $r_2 = 0,09950 \cdot C_{A,2}^{0,8} \text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}$. (có nghĩa là $k_2 > k_1$ hoặc $T_2 > T_1$), $V_{R1} = V_{R2} = 1 \text{ m}^3$. $\dot{V} = 0,5 \text{ m}^3/\text{phút} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$, $C_A^0 = 1200 \text{ mol/m}^3$.

Hãy tính độ chuyển hoá tổng cộng trong toàn hệ thống

GIẢI:

Nhận xét :

- Hệ có hai thiết bị phản ứng bằng nhau.

- Quá trình phản ứng là đẳng tích $V = \text{const.}$
- $k_1 \neq k_2$: nhiệt độ ở mỗi thiết bị khác nhau .
- Phản ứng có bậc khác 1.

Do đó bài toán không giải được bằng phương pháp giải tích nghĩa là không sử dụng được phương trình (3.196) mà phải giải bằng gần đúng .

Với thiết bị thứ nhất:

Phương trình (3.191) là :

$$R_1 = 2(-1) 0,06635 \cdot \frac{1}{8,3 \cdot 10^{-3}} (1200)^{(0,8-1)} = -3,8722$$

Ta tính $(S_1)_1$ bằng phương trình (3.196) khi lấy $(S_1)_0 = 1$, ta có trị số nghiệm gần đúng thứ nhất :

$$(S_1)_1 = 1 - \frac{1 + \frac{3,8722}{2} \cdot 1^{0,8} - 1}{1 + \frac{0,8 \cdot 3,8722}{2} \cdot 1^{-0,2}} = 0,2404$$

Bằng phương trình (3.196) ta tính tiếp hai bước nữa được $(S_1)_2 = 0,2864$ và $(S_1)_3 = 0,2869$

Từ $(S_1)_3 = 0,2869$ tính được độ chuyển hoá trong thiết bị thứ nhất

$$U_1 = 1 - \frac{C_{A,1}}{C_{A,0}} = 1 - S_1 = 1 - 0,2569 = 0,7131$$

Như vậy $C_{A,1} = 0,2869 \cdot C_{A,0} = 1200 \cdot 0,2869 = 344,28 \text{ mol/m}^3$

Tính cho thiết bị thứ 2:

$$\begin{aligned} R_2 &= 2(v_A)k_2\tau_2(C_{A,1})^{m-1} \\ &= 2(-1)(0,0995) \cdot \frac{1}{8,3 \cdot 10^{-3}} (344,28)^{-0,2} = -7,4541 \end{aligned}$$

Bằng phương trình (3.196) với $(S_2)_0 = 1$ ta có :

$$(S_2)_1 = 1 - \frac{1 + \frac{7,4541}{2} \cdot 1^{0,8} - 1}{1 + \frac{0,8 \cdot 7,4541}{2} \cdot 1^{0,2}} = 0,06394$$

$$(S_2)_2 = 0,06394 - \frac{0,06394 + \frac{7,4541}{2} \cdot (0,06394)^{0,8} - 1}{1 + \frac{0,8 \cdot 7,4541}{2} \cdot (0,06394)^{0,2}} = 0,14874$$

Tính tiếp một bước nữa ta thu được $(S_2)_3 = 0,15615$ và theo phương trình (3.197) tỷ số nồng độ cấu tử A đi ra khỏi thiết bị thứ 2 $C_{A,2}$ và đi vào thiết bị thứ nhất $C_{A,1}^0$ sẽ là :

$$\frac{C_{A,2}}{C_{A,1}^0} = (S_1)_3 \cdot (S_2)_3 = 0,2869 \cdot 0,15615 = 0,04480$$

Độ chuyển hoá cấu tử A sau khi qua các hệ thống :

$$U_{A,2} = 1 - \frac{C_{A,2}}{C_{A,1}^0} = 1 - 0,04480 = 0,95520$$

4.2.2. Phương pháp đồ thị tính toán hệ thống thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng

Phương pháp đồ thị thường được sử dụng để tính toán các hệ thống với biểu thức động học phức tạp, nhưng ở đây vẫn còn giả thiết nhiệt độ và thể tích của thiết bị trong dãy là bằng nhau. Mặt khác cũng phải chấp nhận rằng , phản ứng không kèm theo hiệu ứng thể tích.

Phương pháp dựa trên phương trình cân bằng chất (3.176)

$$U_{k,n-1} = U_{k,n-1} - \frac{V_{R,n} |v_k| r_n}{C_{k,1}^0 \cdot \dot{V}_1^0} \quad (3.198)$$

Trong biểu thức này, nồng độ các chất trong biểu thức động học r cũng phải biểu diễn thông qua độ chuyển hoá $U_{k,n}$. Như vậy $U_{k,n-1}$ sẽ là hàm của $U_{k,n}$.

Ta biểu diễn hàm $U_{k,n-1} = f(U_{k,n})$ lên đồ thị bằng các đường cong 1a, 1b, và 1c tương ứng với phản ứng bậc 1, bậc 2 và bậc 0.

Ví dụ 3-9:

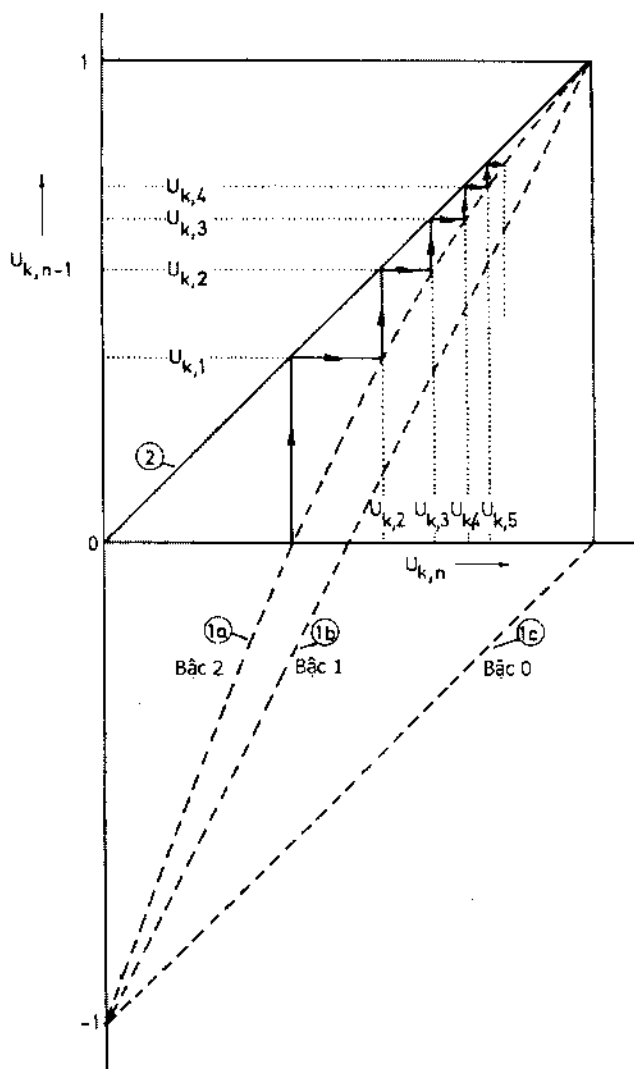
Người ta tiến hành trùng hợp styren (A) và butadien (B) trong 1 dãy thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng ghép nối tiếp.

Có thể mô tả phản ứng như sau: $A + 3,2B \rightarrow \text{Polimer}$

Cho $|v_A| \cdot r = k \cdot C_A \cdot C_B$ với $k = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$

$C_{A,1}^0 = 715 \text{ mol/m}^3$; $C_{B,1}^0 = 3550 \text{ mol/m}^3$.

$\dot{V}_1^0 = 6,29 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$, và xem như thể tích của hệ là không thay đổi.



Hình 3.18: Giải bằng đồ thị hệ các thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng ghép nối tiếp, với thể tích các thiết bị bằng nhau.

$$r_n = k(C_{K,n})^n \text{ và } V_{R,n} \cdot k_n \cdot (C_{K,1}^0)^{n-1} / \dot{V}_1^0 = 1$$

Hãy tính xem hệ cần ghép nối bao nhiêu thiết bị và thể tích mỗi thiết bị $V_{R,n} = 26,5 \text{ m}^3$ để có thể đạt được độ chuyển hoá styren (A) $U_A = 0,75$.

GIẢI:

Rõ ràng nhiệm vụ của bài toán đã đặt ra có phức tạp hơn những bài toán trước đây ta đã giải bằng phương pháp đại số, đó là, mô tả động học phụ thuộc vào nồng độ của cả 2 cấu tử có mặt trong hệ.

$$|v_A|.r = k.C_A.C_B$$

Cho nên ta giải bài toán này theo phương pháp đồ thị.

Ta có phương trình:

$$U_{K,n-1} = U_{K,n} - \frac{V_{R,n} \cdot |v_K| \cdot r_n}{C_{K,1}^0}$$

đã có:

$$C_A^0 - C_A = v_A \cdot X \Leftrightarrow X = \frac{C_A^0 \cdot U_A}{v_A}$$

$$C_B^0 - C_B = v_B \cdot X$$

$$C_B = C_B^0 - \frac{|v_B|}{|v_A|} \cdot C_A^0 \cdot U_A$$

nên:

$$r_n = k_n \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot C_A^0 (1 - U_{A,n}) \left(C_{B,1}^0 - \frac{|v_B|}{|v_A|} \cdot C_{A,1}^0 \cdot U_{A,n} \right)$$

cho nên:

$$\begin{aligned} U_{A,n-1} &= U_{A,n} - \frac{k \cdot V_{R,n} \cdot C_{A,1}^0}{C_{A,1}^0 \cdot \dot{V}_1^0} (1 - U_{A,n}) \left(C_{B,1}^0 - \frac{|v_B|}{|v_A|} C_{A,1}^0 U_{A,n} \right) = \\ &= U_{A,n} - 4,213 \cdot 10^{-3} (1 - U_{A,n}) (3550 - 3,2.795 U_{A,n}) \end{aligned}$$

hoặc: $U_{A,n-1} = 1,257 U_{A,n} - 0,197 U_{A,n}^2 - 0,150.$

Đây là một hàm bậc 2 của $U_{A,n-1}$ theo $U_{A,n}$. Theo phương pháp đồ thị đã trình bày ở trên, ta xây dựng đồ thị của hàm số này và vẽ đường thẳng phụ trợ $U_{A,n-1} = U_{A,n}$.

$$\Delta = 1,257^2 - 4 \cdot 0,150 \cdot 107 = 1,580044 - 0,0642 = 1,515849$$

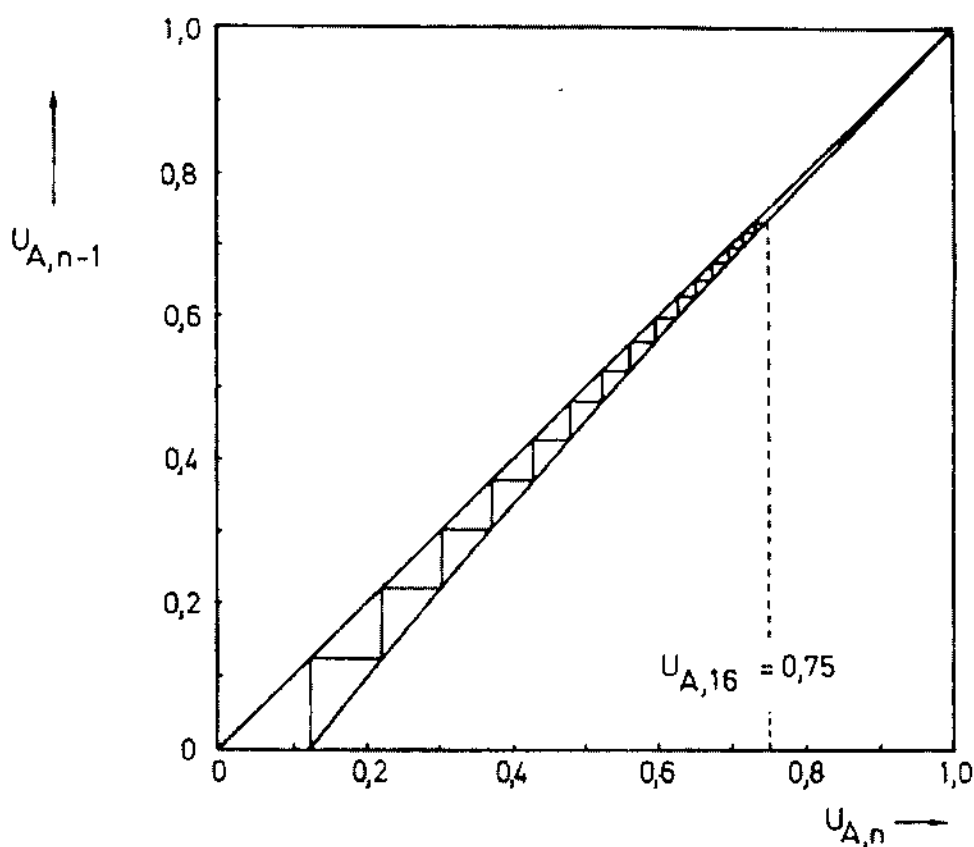
$$\sqrt{\Delta} = 1,23117 \approx 1,23$$

$$U_{A,n-1} = \frac{-1,257 + 1,23}{-0,214} = 0,126$$

$$U_{A,n-2} = \frac{-1,257 - 1,23}{-0,214} = 1,6 \text{ (loại)}$$

Để cho độ chuyển hoá styren đạt đến 0,75 ta cần đến 16 bậc (thiết bị khuấy lý tưởng) ghép nối tiếp nhau.

Cũng có thể thấy rằng chỉ sau 6 bậc đầu tiên độ chuyển hoá đã đạt được đến một nửa độ chuyển hoá yêu cầu. Ở những bậc sau đó, phải tổ chức rút nhiệt phản ứng thật tốt vì phản ứng toả nhiệt.



Hình 3-19: Xác định số bậc trong dãy thiết bị khuấy lý tưởng.

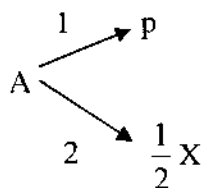
Với một hệ thống ghép nối nhiều thiết bị khuấy lý tưởng như vậy, trên thực tế chúng hoạt động giống như ở 1 thiết bị đẩy lý tưởng với thời gian lưu tương tự.

Để tính toán hệ thống thiết bị khuấy lý tưởng mà thể tích các thiết bị trong dãy không bằng nhau, người ta sử dụng một phương pháp đồ thị khác.

Hệ là ổn định và phản ứng đẳng tích từ phương trình cân bằng chất (3.181) đối với cấu tử thứ i , ta có:

$$\frac{-(\sum_j v_j r_j)_n}{C_{i,n-1} - C_{i,n}} = \frac{\dot{V}}{V_{R,n}} = \frac{1}{\tau_n} \quad (3.199)$$

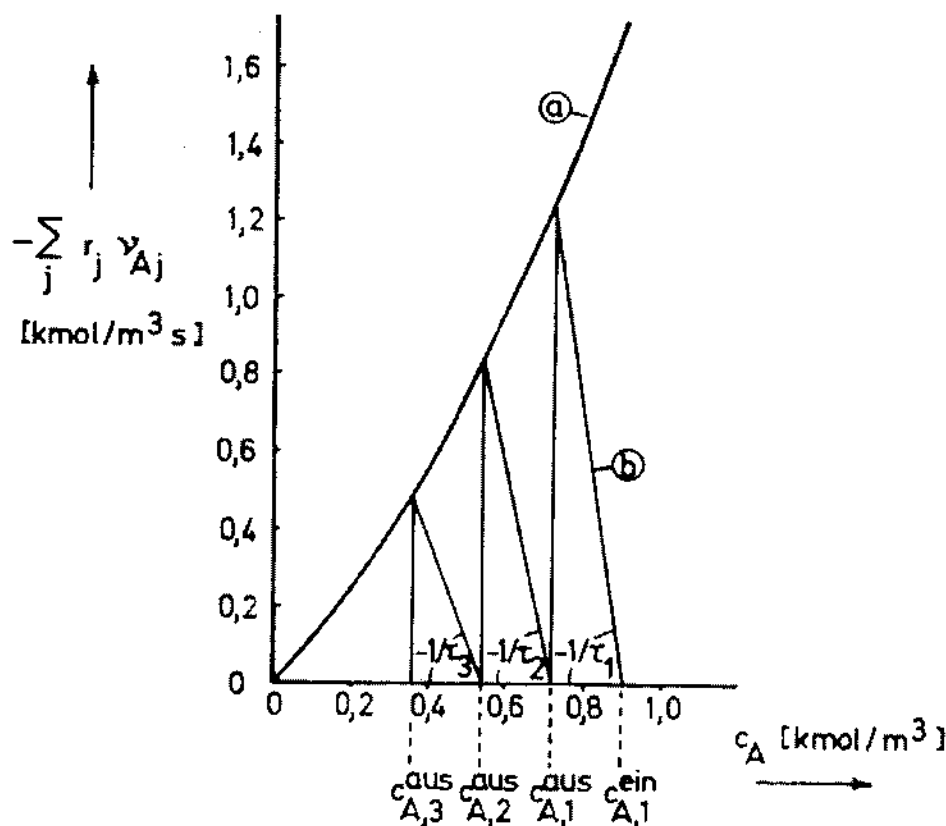
Chẳng hạn trong hệ xảy ra một phản ứng song song



Ta xây dựng đồ thị của hàm số $\sum_j v_{A,j} r_j = R_A = f(C_A)$ theo các giá trị của hằng số vận tốc k_1, k_2 đã cho.

Như vậy, với bậc thứ nhất của dãy, ta có:

$$\frac{-\sum_j (v_{A,j} r_j)_1}{C_{A,0} - C_{A,1}} = \frac{1}{\tau_1} \quad (3.199a)$$



Hình 3.20: Tính độ chuyển hoá bằng phương pháp đồ thị trong một dãy thiết bị khuấy lý tưởng ghép nối tiếp với thể tích các bậc là khác nhau.

Rõ ràng, nếu như ta vẽ đường thẳng xuất phát từ điểm $(C_{A,0}, 0)$ ứng với nồng độ ban đầu của cấu tử A, với hệ số góc là $-1/\tau_1$ thì hoành độ của giao điểm giữa đường thẳng và đường cong là $R_A = f(U_A)$ chính là nồng độ cấu tử A sau bậc thứ nhất của dãy: $C_{A,1}^E = C_{A,1}$. Phương pháp sẽ được lặp lại cho đến khi tìm được điểm cắt có hoành độ là $C_{A,E}$ theo yêu cầu, hay thoả mãn

$$\frac{C_{A,0} - C_{A,E}}{C_{A,0}} = U_A$$

Nghĩa là đạt độ chuyển hoá của cấu tử A như đòi hỏi của bài toán.

4.3. Cân bằng nhiệt thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng liên tục

Trong một thiết bị khuấy lý tưởng, ngoài nồng độ các chất, các tính chất vật lý của khối phản ứng, còn cả nhiệt độ của khối phản ứng là đồng đều tại mọi điểm. Vì vậy trong khối phản ứng không tồn tại sự chênh lệch về dòng nhiệt do dẫn nhiệt, nghĩa là:

$$\text{div}(\lambda_{\text{eff}} \cdot \text{grad}T) = 0$$

Cũng như ở các trường hợp trên (thiết bị khuấy lý tưởng gián đoạn, thiết bị đẩy lý tưởng), thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục được mô tả với những thông số công nghệ tập trung và ổn định, cho nên trong cân bằng nhiệt cho thiết bị, cần phải chú ý đến nhiệt lượng trao đổi giữa khối phản ứng và môi trường bên ngoài, trong khi ở phương trình vi phân cân bằng nhiệt tổng quát, đại lượng này được xem như một điều kiện biên mở rộng.

Gọi nhiệt lượng được trao đổi với một đơn vị thể tích hỗn hợp phản ứng là:

$$\frac{\dot{Q}}{V_R} = \frac{K_w F_w}{V_R} (T_w - T) \quad (3.200)$$

trong đó k_w là hệ số trao đổi nhiệt $[W/m^2.K]$, T_w là nhiệt độ trung bình của chất tải nhiệt, F_w là diện tích bề mặt trao đổi nhiệt thì phương trình cân bằng nhiệt sẽ là:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = -\text{div}(\rho C_p T \bar{w}) + \frac{k_w F_w}{V_R} (\bar{T}_w - T) + \sum_j r_j (-\Delta_R H_j) \quad (3.201)$$

Ta đem tích phân phương trình trên cho toàn bộ khối phản ứng khi thể tích khối phản ứng không đổi, thu được :

$$-\int_{V_R} \text{div}(C_p \rho T \bar{w}) dV_R = (\dot{V} \rho C_p T)^\circ - (\dot{V} \rho C_p T)^E$$

là chênh lệch giữa dòng nhiệt kèm theo dòng chất đi vào và đi ra khỏi thiết bị. Mặt khác ta có $T = T^E$; nên:

$$V_R \frac{d(\rho C_p T)}{dt} = (\dot{V} \rho C_p T)^\circ - (\dot{V} \rho C_p T) + k_w F_w (\bar{T}_w - T) + V_R \sum_j (-\Delta_R H_j) r_j \quad (3.202)$$

và khi hệ là ổn định thì :

$$0 = (\dot{V} \rho C_p T)^\circ - (\dot{V} \rho C_p T) + k_w F_w (\bar{T}_w - T) + V_R \sum_j (-\Delta_R H_j) r_j \quad (3.203)$$

Đã có cân bằng chất khi hệ chỉ xảy ra một phản ứng hoá học:

$$V_R = \frac{n_K^\circ \cdot U_K}{|v_K| \cdot r} = C_K^\circ \cdot \dot{V}^\circ \cdot \frac{U_K}{|v_K| \cdot r} \quad (3.159)$$

cho nên với mỗi phản ứng thành phần thứ j trong hệ ($j = 1, 2, \dots, m$), cân bằng chất cho một cấu tử chìa khoá k sẽ là :

$$|v_{kj}|r_j = C_K^0 \cdot \dot{V}^0 \frac{U_{kj}}{V_R} = \dot{n}_K^0 \frac{U_{kj}}{V_R} \text{ và ta có: } r_j = \dot{n}_K^0 \cdot \frac{U_{kj}}{|v_{kj}| \cdot V_R} \quad (3.204)$$

Cho nên cân bằng nhiệt cho thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục trong trạng thái ổn định là :

$$(\dot{V}\rho C_p T) - (\dot{V}\rho C_p T)^0 + k_w \cdot F_w (T - \bar{T}_w) = \dot{n}_K^0 \sum_j^M U_{kj} \frac{(-\Delta_R H_j)}{|v_{kj}|} \quad (3.205)$$

Nếu như trong hệ chỉ có một phản ứng hoá học xảy ra nghĩa là :

$$\sum_{j=1}^M U_{kj} (-\Delta_R H_j) / |v_{kj}| = U_K \frac{(-\Delta_R H)}{|v_K|} \quad (3.205a)$$

Ta có :

$$(\dot{V}\rho C_p T) - (\dot{V}\rho C_p T)^0 + k_w \cdot F_w (T - \bar{T}_w) = \dot{n}_K^0 U_K \frac{(-\Delta_R H)}{|v_K|} \quad (3.206)$$

Mặt khác $(\dot{V}\rho)^0 = (\dot{V}\rho)$ và nếu xem rằng nhiệt dung riêng của hỗn hợp không phụ thuộc vào thành phần và nhiệt độ của hỗn hợp thì ta có phương trình cân bằng nhiệt đơn giản như sau:

$$\dot{V}\rho^0 C_p^0 (T - T^0) + k_w \cdot F_w (T - \bar{T}_w) = \dot{n}_K^0 U_K \frac{(-\Delta_R H)}{|v_K|} \quad (3.207)$$

Và cũng nếu với một phản ứng hoá học như đã giả thiết, với năng suất sản phẩm là :

$$\dot{n}_p = \frac{v_p}{|v_K|} \dot{n}_K^0 U_K$$

và
$$\dot{V} = \frac{\dot{n}_K^0}{C_K^0},$$

Ta có:

$$\frac{\dot{n}_p \rho^0 C_p^0}{C_K^0 U_K} \cdot \frac{|v_K|}{v_p} (T - T^0) + K_w \cdot F_w (T - \bar{T}_w) = \dot{n}_p \frac{(-\Delta_R H)}{v_p} \quad (3.208)$$

Nếu như cho trước nồng độ ban đầu cấu tử A_K , độ chuyển hoá cần thiết U_K , năng suất thiết bị $\dot{n}_p$ thì phương trình (3.208) còn chứa 4 ẩn số độc lập T , T^0 , $\bar{T}_w$ và F_w . Chúng ta có thể chọn 3 trong số 4 thông số đó. Chẳng hạn chọn trước nhiệt độ phản ứng (cũng như nhiệt độ của dòng hỗn hợp phản ứng ra khỏi thiết bị) T , nhiệt độ dòng vào T^0 và nhiệt độ trung

biên của chất tải nhiệt $\bar{T}_w$, ta sẽ tính được diện tích bề mặt trao đổi nhiệt cần thiết F_w . ngược lại chọn trước T^0 , $\bar{T}_w$, và F_w ta tính được nhiệt độ phản ứng T , với nhiệt độ phản ứng đó tương ứng với độ chuyển hoá U_k cần thiết, bằng các phương trình cân bằng chất ta tính được thể tích thiết bị phản ứng. Nghĩa là trong trường hợp quá trình không đẳng nhiệt để tính toán hệ thống thiết bị ta luôn phải giải đồng thời hệ phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt.

4.4. Tính toán một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục khi xảy ra một hệ phản ứng phức tạp

Trong một thiết bị kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục khi xảy ra một hệ phản ứng hoá học phức tạp có thể đạt được độ chuyển hoá đối với sản phẩm mong muốn hoặc tốt hơn và cũng có thể xấu hơn so với trong một thiết bị kiểu đẩy lý tưởng. Bậc phản ứng và năng lượng hoạt hoá của từng phản ứng riêng biệt đóng một vai trò rất quan trọng.

Ta xét một phản ứng nối tiếp đơn giản gồm 2 phản ứng bậc 1:



Nếu như $C_B^0 = 0$ $C_C^0 = 0$ đồng thời mỗi phản ứng đều là đẳng tích thì từ phương trình (3.151) ta có cân bằng chất cho thiết bị trong điều kiện quá trình ổn định là:

$$0 = \frac{C_A^0}{\tau} - \frac{C_A^E}{\tau} - k_1 \cdot C_A^E \quad (3.209)$$

$$0 = \frac{C_B^E}{\tau} + k_1 \cdot C_A^E - k_2 \cdot C_B^E \quad (3.210)$$

$$0 = -\frac{C_C^E}{\tau} + k_2 \cdot C_B^E \quad (3.211)$$

Từ (3.209) rõ ràng ta có:

$$\frac{C_A^E}{C_A^0} = \frac{1}{1 + k_1 \tau}; \quad (3.212)$$

Và từ (3.210), (3.211) ta cũng có

$$\frac{C_B^E}{C_A^0} = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (3.213)$$

$$\frac{C_C^E}{C_A^0} = \frac{k_1 k_2 \tau^2}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad (3.214)$$

Nếu như cấu tử B là sản phẩm mong muốn thì hiệu suất của sản phẩm chính là tỷ số $\frac{C_B^E}{C_A^0}$. Với một thời gian lưu trung bình nhất định, người ta có thể đạt được hiệu suất của sản phẩm cao nhất. Thời gian lưu trung bình tối ưu cũng tìm được bằng đạo hàm phương trình (3.213) theo τ và giải phương trình: $dC_B^E/d\tau = 0$ thu được thời gian lưu tối ưu để đạt hiệu suất cực đại với sản phẩm B là:

$$\tau_{\text{tu}} = \left(\frac{V_R}{\dot{V}^E} \right)_{\text{tu}} = \left(\frac{V_R}{\dot{V}^n} \right)_{\text{tu}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 \cdot k_2}} \quad (3.215)$$

và hiệu suất cao nhất có thể là:

$$\left(\frac{C_B^E}{C_A^0} \right)_{\text{MAX}} = \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \right)^2} \quad (3.216)$$

Từ phương trình (3.216) có thể thấy rằng, hiệu suất cực đại phụ thuộc vào tỷ số $\frac{k_1}{k_2}$, nghĩa là phụ thuộc vào năng lượng hoạt hoá của từng phản ứng và vào nhiệt độ phản ứng.

Tính toán một thiết bị khuấy lý tưởng trong đó xảy ra một hệ phản ứng song song cùng bậc, ta xét trong ví dụ sau đây:

Ví dụ 3.10:

Tính thể tích của một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng, làm việc liên tục để sản xuất allylclorua bằng clo hoá propylen trong pha khí. Để so sánh hai loại thiết bị phản ứng: khuấy lý tưởng và đẩy lý tưởng, các số liệu của quá trình phản ứng lấy như đối với ví dụ trước ở thiết bị đẩy lý tưởng (ví dụ 3-5).

Quá trình là đoạn nhiệt. Do khuấy trộn mạnh, nhiệt độ, nồng độ các cấu tử và áp suất trong không gian phản ứng là như nhau.

GIẢI:

Vận tốc của phản ứng (tạo thành allylclorua và tạo thành 1,2 diclo propan) trong toàn bộ không gian phản ứng là như nhau, bằng hằng và phải tính theo nhiệt độ và độ chuyển hoá của dòng ra khỏi thiết bị phản ứng. Quá trình là đoạn nhiệt cho nên cân bằng nhiệt là:

$$(\dot{V} \rho C_p T)^E - (\dot{V} \rho C_p T)^0 = n_k \sum_j u_{kj} \frac{(-\Delta_R H_j)}{|v_{kj}|} \quad (a)$$

Đối với một hệ phản ứng đơn giản (hệ chỉ có một phản ứng hoá học) người ta dùng phương trình cân bằng nhiệt (a) để tính nhiệt độ của hệ tương ứng với những độ chuyển hoá khác nhau. Từ một trị số của U_k cùng với trị số của nhiệt độ T^E người ta tính được vận tốc phản ứng $|r_k|$. Đem thay trị số của $|r_k|$ vào phương trình cân bằng chất, người ta tính được thể tích thiết bị cần thiết để đạt được độ chuyển hoá đã chọn. Trường hợp ta đang xét ở đây, ta phải lập 2 phương trình cân bằng chất:

$$U_{k1} = |r_{k1}| \cdot \frac{V_R}{\dot{n}_k^0} \quad (b) \text{ (cho quá trình tạo thành allylclorua)}$$

Và

$$U_{k2} = |r_{k2}| \cdot \frac{V_R}{\dot{n}_k^0} \quad (c) \text{ (cho quá trình tạo thành 1,2 diclo propan)}$$

Chỉ số k là để chỉ cấu tử chìa khoá, ở đây là clo. Để cho phương trình gọn hơn, ta bỏ chỉ số này không viết nữa.

Trong ví dụ trước, ta đã có biểu thức động học:

$$|r_1| = 1,4679 \cdot 10^5 \cdot e^{-7609/T^E} \frac{(1 - U_1 - U_2)(4 - U_1 - U_2)}{(1 - 0,2 \cdot U_2)^2} \text{ mol/m}^3 \cdot s \quad (d)$$

$$|r_2| = 8,3369 \cdot 10^5 \cdot e^{-1919/T^E} \frac{(1 - U_1 - U_2)(4 - U_1 - U_2)}{(1 - 0,2 \cdot U_2)^2} \text{ mol/m}^3 \cdot s \quad (e)$$

Nội dung của bài toán bây giờ là tính 5 ẩn số U_1 , U_2 , T^E , r_1 , r_2 tương ứng với những giá trị khác nhau của thể tích thiết bị phản ứng. Thông thường người ta chọn 1 giá trị T^E , sau đó bằng các phương trình (b), (c), (d), và (e) tính toán tỷ số U_1/U_2 :

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{|r_1|}{|r_2|} = \frac{1,4679 \cdot e^{-7609/T^E}}{8,3369 \cdot e^{-1919/T^E}} \quad (f)$$

Quá trình tính toán sau đây là cho trường hợp chọn $T^E = 450^\circ\text{C}$. Theo (f) có:

$$\frac{U_1}{U_2} = 6,7259 \quad (g)$$

Điều gần đúng thứ nhất chúng ta có thể chấp nhận là tích $\dot{V} \rho C_p$ không phụ thuộc nhiệt độ và không phụ thuộc thành phần hỗn hợp, nghĩa là:

$$(\dot{V} \rho C_p)^0 = (\dot{V} \rho C_p)^E = \dot{V} \rho C_p \quad (h)$$

như vậy phương trình cân bằng nhiệt (a) của chúng ta sẽ là:

$$\dot{V} \rho^0 C_p^0 (T^E - T^0) = \dot{n}_k^0 [U_1 (-\Delta_R H_1) + U_2 (-\Delta_R H_2)] \quad (i)$$

Sử dụng các số liệu của ví dụ trước (ví dụ 3-5) cùng với phương trình (g) ta có:

$$9,854(723 - 473) = 2,144 \cdot 10^{-2} \cdot U_2 [6,7259 \cdot 111790 + 184220] \text{ J/s.}$$

Từ đây tính được:

$$U_2 = 0,12277 \text{ và từ (g) tính được } U_1 = 0,82576.$$

Bằng những trị số này của U_1 và U_2 ta tính được $(\dot{V}_p C_p)^E = 9,917 \text{ J/s}$, thay vào phương trình (d), ta có:

$$|r_1| = 1,4679 \cdot 10^5 \cdot e^{-7609/723} \cdot \frac{(1 - 0,84054 - 0,12497)(4 - 0,84054 - 0,12497)}{(1 - 0,2 \cdot 0,12497)}$$

$$= 0,43437 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}$$

Với những giá trị của $\dot{n}_{Cl}^0$, U_1 và r_1 bằng phương trình (b) tính được thể tích cần thiết của thiết bị:

$$V_R = \frac{\dot{n}_{Cl}^0 \cdot U_1}{|r_1|} = \frac{2,144 \cdot 10^{-2} \cdot 0,84054}{0,43437} = 4,149 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

Các giá trị tương ứng của độ chuyển hoá và thể tích thiết bị phản ứng với những nhiệt độ khác nhau được ghi ở bảng 3.2.

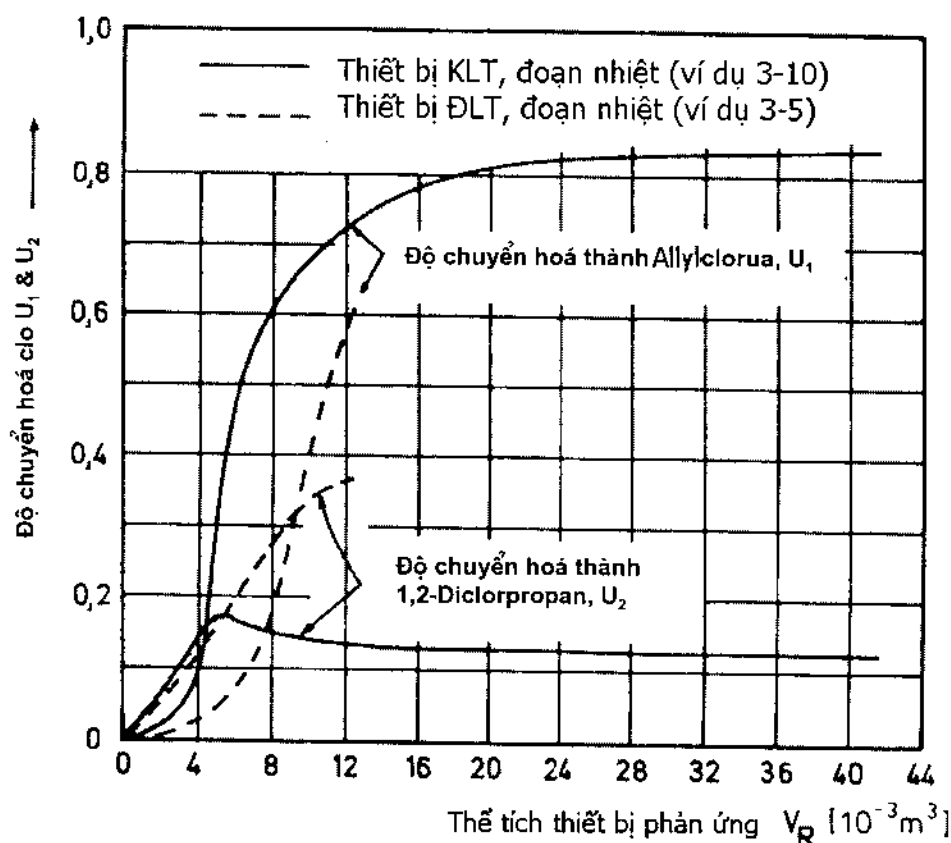
Bảng 3.2: Độ chuyển hoá của clo và nhiệt độ phản ứng như là hàm số của thể tích thiết bị phản ứng trong quá trình clo hoá propylen

Nhiệt độ phản ứng T ^E [°C]	Độ chuyển hoá clo		Thể tích thiết bị V _R (m ³)	Độ chọn lọc U ₁ /(U ₁ +U ₂)
	Theo phản ứng 1 (tạo allylclorua) U ₁	Theo phản ứng 2 (tạo 1,2 diclo propan) U ₂		
260	0,0476	0,1170	3,28.10 ⁻³	0,289
300	0,1382	0,1612	4,23.10 ⁻³	0,462
350	0,3289	0,1730	5,18.10 ⁻³	0,655
400	0,5758	0,1536	7,26.10 ⁻³	0,789
425	0,7077	0,1345	11,00.10 ⁻³	0,835
450	0,8405	0,1250	41,49.10 ⁻³	0,871

So sánh những kết quả này với những kết quả đã tính được trong ví dụ trước, khi dùng một thiết bị kiểu đẩy lý tưởng) thấy rằng, trong cùng một điều kiện ban đầu, nếu như quá trình được tiến hành trong 1 thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng, đoạn nhiệt thì hiệu suất allylclorua sẽ cao hơn trong thiết bị đẩy lý tưởng. Điều đó chính là do dòng vào ngay lập tức nhờ khuấy trộn mạnh mà được vận tải vào vùng nhiệt độ cao, có lợi cho việc tạo thành allylclorua, đồng thời nhiệt độ của vùng phản ứng là như nhất.

Ngược lại, ở thiết bị đẩy lý tưởng đoạn nhiệt, nhiệt độ tăng dần và ngay ở lối vào thiết bị nhiệt độ còn khá thấp và có lợi cho phản ứng tạo thành 1,2 diclopropan.

Hình 3.21 đưa ra so sánh độ chuyển hoá clo theo cả 2 phản ứng song song như là hàm số của thể tích thiết bị và cho cả hai trường hợp: khi quá trình tiến hành trong thiết bị khuấy lý tưởng và trong thiết bị đẩy lý tưởng (ví dụ 3.5).



Hình 3.21: Độ chuyển hoá của clo như là hàm số của thể tích thiết bị phản ứng khi clo hoá propylen trong thiết bị khuấy lý tưởng, làm việc liên tục, đoạn nhiệt.

4.5. Tính ổn định của các thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng, làm việc liên tục

Trong ví dụ 3.10 đã tính độ chuyển hoá và thể tích vùng phản ứng với 2 phản ứng song song toả nhiệt và trong đó đã chưa đề cập đến tính đặc biệt của thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng liên tục, đó là tính ổn định về thống kê và tính ổn định động lực của thiết bị. Sau đây ta xét tính ổn định đó cho trường hợp phản ứng thuận nghịch, bậc nhất, toả nhiệt.

4.5.1. Thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục đoạn nhiệt

Cân bằng chất cho cấu tử thứ k , trường hợp phản ứng bậc 1, $Da_1 = k \cdot \tau$. Ta có:

$$U_k = \frac{k\tau}{1 + k\tau} = \frac{\tau \cdot k_0 \cdot e^{\frac{E}{RT^E}}}{1 + \tau \cdot k_0 \cdot e^{\frac{E}{RT^E}}} \quad (3.217)$$

Trong đó $\tau = V_R / \dot{V}_E$ và là thời gian lưu trung bình, k là hằng số vận tốc phản ứng, T^E là nhiệt độ phản ứng (cũng có nghĩa là nhiệt độ của dòng hỗn hợp phản ứng đi ra khỏi thiết bị).

Khi $\tau = \text{const}$, rõ ràng U_k tăng, khi nhiệt độ tăng theo quy luật hàm số mũ. Ở miền nhiệt độ thấp thì đại lượng lũy thừa trong mẫu số của phương trình (3.217) rất nhỏ hơn 1 và có thể bỏ qua. Ngược lại ở miền nhiệt độ cao thì nó rất lớn hơn 1, nghĩa là $U_k \approx 1$.

Chúng ta xem xét trường hợp thứ nhất: không có trao đổi nhiệt giữa khối phản ứng và môi trường, nghĩa là $k_w.A_w(T^E - \bar{T}_w) = 0$, và người ta vẫn gọi trường hợp như thế này là quá trình đoạn nhiệt. Chúng ta cũng giả thiết rằng nhiệt dung riêng của hỗn hợp không phụ thuộc nhiệt độ và cũng không phụ thuộc thành phần của hỗn hợp, nghĩa là $C_p^E = C_p^0 = \text{const}$, như vậy cân bằng nhiệt có thể viết:

$$\begin{aligned} V^0 \cdot \rho^0 \cdot C_p^0 (T^E - T^0) &= \dot{n}_k^0 U_k \cdot \frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|} \\ &= C_k^0 \cdot \dot{V}_k \cdot \frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|} \cdot \frac{T \cdot k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT^E}}}{1 + T \cdot k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT^E}}} \end{aligned} \quad (3.218)$$

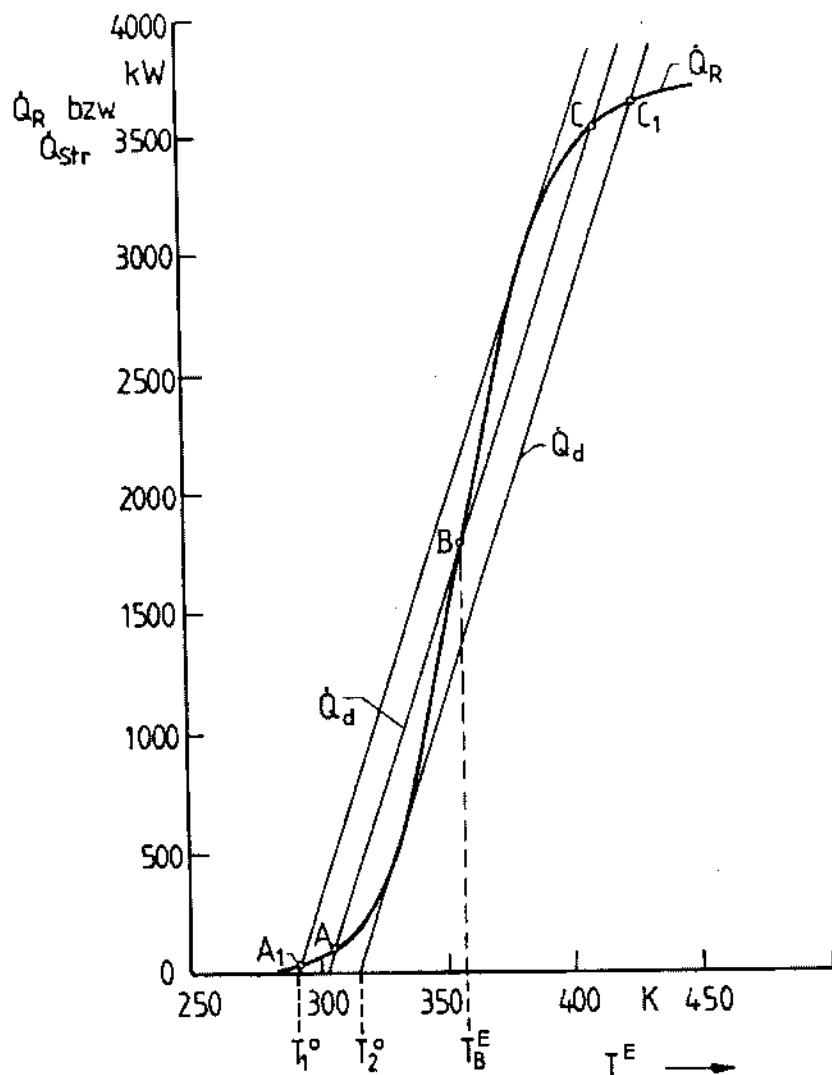
Vế trái của biểu thức (3.218) là chênh lệch nhiệt lượng giữa dòng vật liệu mang ra khỏi thiết bị, tức là nhiệt lượng được tải ra khỏi thiết bị trong 1 đơn vị thời gian và dòng vật liệu mang vào $\dot{Q}_d$, còn vế phải là nhiệt do phản ứng hoá học sản ra trong 1 đơn vị thời gian $\dot{Q}_R$.

Biểu diễn $\dot{Q}_R$ như là một hàm số của T^E (hình 3.22) cho trường hợp phản ứng toả nhiệt với $C_k^0 = 3 \text{ kmol/m}^3$, $\dot{V}^0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$; $\frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|} = 209,34 \text{ kJ/mol}$. $\tau = 300\text{s}$; $k_0 = 4,48 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$; $E = 62,80 \text{ kJ/mol}$ ta được một đường cong dạng chữ S. Cũng biểu diễn $\dot{Q}_d$ lên đồ thị, ta được một đường thẳng với góc nghiêng là $V^0 \cdot \rho^0 \cdot C_p^0$. Đoạn cắt trục hoành của đường thẳng này là $T = T^0$. Trên hình 3.22 ta vẽ những đường thẳng với những giá trị $T = T^0$ khác nhau và với $\rho^0 = 1280 \text{ kg/m}^3$; $C_p^0 = 4,1878 \text{ kJ/kg}$ và độ dốc của các đường thẳng là $32,155 \text{ kJ/(s.K)}$.

Tùy theo nhiệt độ của dòng vào T^0 mà đường thẳng tải nhiệt ra có thể cắt đường cong toả nhiệt của phản ứng, tại một, hai, hay ba điểm, mà hoành độ của các giao điểm đó là T^E ; thoả mãn phương trình (3.218).

Chẳng hạn ta chọn các điểm làm việc A_1, A, C, C_1 , nơi mà đường cong toả nhiệt $\dot{Q}_d = f(T^E)$ thoải hơn đường thẳng thoát nhiệt $\dot{Q}_d = f(T^E)$ thì khi có một biến động nào đó chẳng hạn nhiệt độ hỗn hợp phản ứng tăng lên, thì vì nhiệt được thoát ra theo $\dot{Q}_d$ sẽ còn lớn hơn nhiệt phản ứng $\dot{Q}_R$ nên hỗn hợp phản ứng sẽ nguội đi, cho đến đạt trạng thái ổn định.

Ngược lại, nếu như nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng bị giảm đi chút ít (nghĩa là dịch sang phía bên trái của trạng thái ổn định) thì ở đây đường cong tỏa nhiệt của phản ứng lại nằm cao hơn, nghĩa là nhiệt phản ứng sẽ làm cho nhiệt độ của hỗn hợp tăng lên đến vị trí ổn định. Các điểm A_1 , A, C, C_1 là những điểm làm việc *ổn định* của thiết bị.



Hình 3.22: Đường cong tỏa nhiệt phản ứng $\dot{Q}_R$ và đường thẳng rút nhiệt như là hàm số của T^E .

Tại một điểm làm việc khác (chẳng hạn điểm B), nơi mà độ dốc của đường cong nhiệt phản ứng lại lớn hơn độ dốc của đường thẳng tải nhiệt đi, thì khi nhiệt độ biến động – chẳng hạn tăng lên – thì nhiệt lượng tạo thành trong một đơn vị thời gian lớn hơn nhiệt lượng được tải đi, làm cho nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng tăng lên mãi cho đến điểm ổn định tiếp theo (điểm C). Ngược lại nếu nhiệt độ của khối phản ứng lại bị giảm (phía bên trái của điểm B)

thì ở phần này nhiệt lượng tạo thành do phản ứng lại nhỏ hơn nhiệt lượng được tải đi trong một đơn vị thời gian, làm cho hỗn hợp phản ứng cứ như vậy càng bị nguội đi và trạng thái của hệ sẽ chuyển đến điểm ổn định tiếp theo là điểm A.

Điểm B do đó là điểm làm việc *không ổn định*.

Trong một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng, làm việc liên tục và đoạn nhiệt, nếu xảy ra một phản ứng toả nhiệt thì *các điểm làm việc ổn định* của hệ phải thoả mãn:

$$\frac{dQ_d}{dT^E} > \frac{dQ_R}{dT^E} \quad (3.219)$$

Nghĩa là, ở những điểm mà tại đó, đường thẳng thoát nhiệt dốc hơn đường cong toả nhiệt của phản ứng.

Nếu như chỉ có một giao điểm giữa đường thẳng tải nhiệt đi và đường cong toả nhiệt hệ chỉ có 1 điểm làm việc ổn định. Ngược lại, khi tồn tại 3 giao điểm thì sẽ có điểm làm việc ổn định dưới và điểm làm việc ổn định trên. Điểm ở giữa là điểm làm việc không ổn định.

Trên hình 3.22, T_1^0 và T_2^0 là giới hạn của nhiệt độ của dòng vào. Nếu như nhiệt độ của dòng vào $T^0 < T_1^0$ và $T^0 > T_2^0$ thì giữa đường cong toả nhiệt và đường thẳng thoát nhiệt chỉ có 1 giao điểm ứng với độ chuyển hoá thấp hoặc ở miền nhiệt độ cao, ứng với độ chuyển hoá cao.

Bây giờ, chúng ta đã thấy là lúc nào một phản ứng đạt trạng thái “châm môi” hoặc bị “dập tắt”.

Phản ứng được gọi là “châm môi” khi phản ứng đó được tiến hành ở “trạng thái hoạt động trên”, còn phản ứng gọi là bị “dập” khi nó đi đến “trạng thái hoạt động dưới”.

Sự châm môi có thể được tạo nên:

1. Thông qua việc tăng nhiệt độ dòng vào T^0 vượt quá T_2^0 (hình 3.22) cũng ở những điều kiện phản ứng như nhau. Sau khi châm môi xong, nhiệt độ có thể giảm chút ít tùy theo yêu cầu thì độ chuyển hoá cũng giảm đi chút ít.

Nếu như nhiệt độ của dòng vào lại giảm đến dưới T_1^0 thì độ chuyển hoá sẽ giảm rất mạnh cho đến khi đạt một trạng thái ổn định khác trong miền nhiệt độ thấp và thực tế là phản ứng cũng không thể tiến hành được nữa (phản ứng bị dập tắt).

2. Thông qua việc tăng nồng độ đầu vào C_k^0 , đồng thời giữ nguyên nhiệt độ và lưu lượng dòng vào, cũng có nghĩa là đường thẳng mô tả quá trình thoát nhiệt là hoàn toàn cố định.

Việc tăng C_k^0 theo phương trình (3.218) nghĩa là kéo dài (giãn dài) giá trị tung độ của đường cong toả nhiệt phản ứng. Giá trị C_k^0 cho quá trình chậm mỗi phải chọn đủ cao, sao cho đường cong toả nhiệt phản ứng phải nằm cao hơn đường thẳng thoát nhiệt.

3. Thông qua việc tăng thời gian lưu trung bình. Điều này sẽ đẩy đường cong toả nhiệt phản ứng sang phía trái, (xem hình 3.24). Để chậm mỗi một phản ứng với một nồng độ các chất phản ứng đi vào đã cho, và khi đường thẳng toả nhiệt là cố định, thời gian lưu trung bình phải tăng lên đủ lớn, sao cho các đường thẳng thoát nhiệt không tiếp xúc với đường cong toả nhiệt nữa. Trong hình vẽ nêu trên thời gian lưu tăng đến trên 600s.

Sau khi phản ứng chậm mỗi, thời gian lưu trung bình có thể lại giảm, nhưng phải đảm bảo $\geq 150s$. Ngược lại, phản ứng cũng không tiến hành được nữa.

Nếu như trong thiết bị khuấy lý tưởng xảy ra những phản ứng có bậc cao hơn hoặc là những hệ phản ứng phức tạp thì đường cong toả nhiệt có thể có nhiều điểm uốn hơn, như ở hình 3.24 với trường hợp 2 phản ứng song song toả nhiệt cho thấy. Tương ứng, số giao điểm với đường thẳng thoát nhiệt cũng sẽ nhiều hơn. Với hệ đoạn nhiệt, mỗi giao điểm như là một trạng thái hoạt động có thể của thiết bị, và có thể xem xét trước theo thời gian hệ thức $\frac{dQ_R}{dT^E} < \frac{dQ_{thoát}}{dT^E}$ về tính ổn định của trạng thái hoạt động.

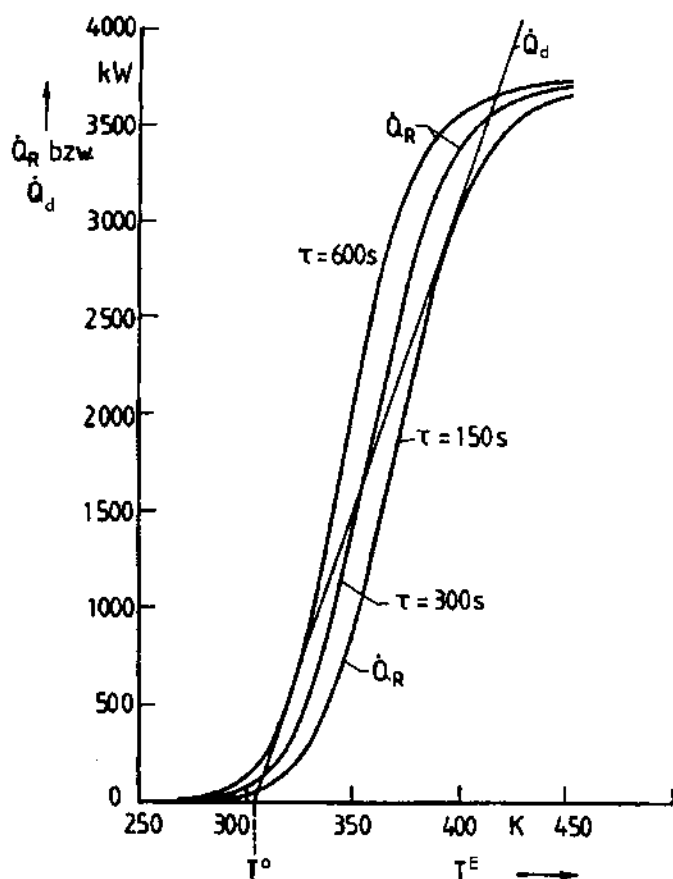
Với các phản ứng thuận nghịch, toả nhiệt, đường cong toả nhiệt có 1 cực đại. Với các phản ứng này tiêu chí $\frac{dQ_d}{dT^E} > \frac{dQ_R}{dT^E}$ (phương trình 3.219) cũng cho biết về tính ổn định và không ổn định của các trạng thái làm việc của hệ thống.

Với các phản ứng thu nhiệt, rõ ràng $\dot{Q}_R$ là đại lượng âm, nghĩa là đường cong toả nhiệt trường hợp này nằm ngược lại với các trường hợp đã xem xét (phản ứng toả nhiệt) đối xứng với đường cong toả nhiệt với trường hợp phản ứng toả nhiệt qua trục hoành.

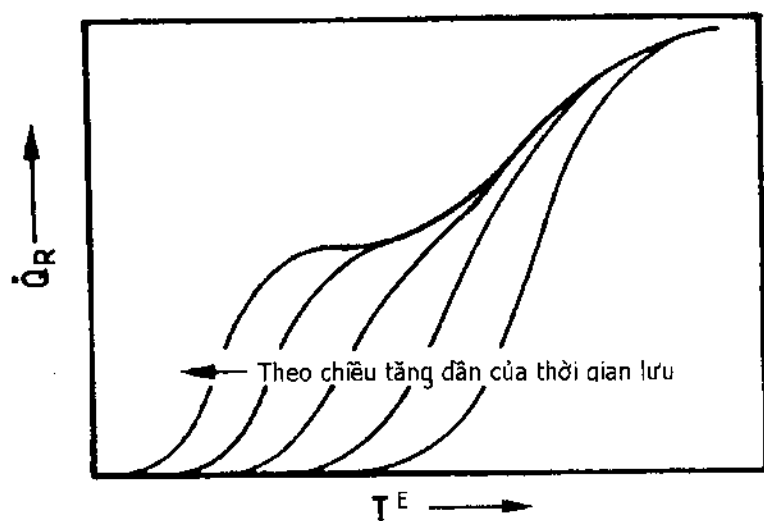
Hệ số góc của đường thẳng thoát nhiệt, như đã biết vẫn là dương, cho nên trường hợp này (phản ứng thu nhiệt) chỉ có 1 giao điểm giữa đường cong thu nhiệt và đường thẳng thoát nhiệt. Giao điểm duy nhất đó tương ứng với trạng thái làm việc ổn định của hệ.

Tóm lại có thể thấy rằng, ở những phản ứng toả nhiệt xảy ra trong 1 thiết bị khuấy lý tưởng đoạn nhiệt luôn luôn có những trạng thái làm việc ổn định của hệ khi: $\frac{dQ_{TD}}{dT^E} > \frac{dQ_R}{dT^E}$

Khi điều kiện này không được đáp ứng sẽ dẫn đến 1 trạng thái làm việc không ổn định kinh khủng và khi đó: Nhiệt độ phản ứng, vận tốc phản ứng và độ chuyển hoá sẽ chuyển dịch một cách ghê gớm từ những giá trị rất nhỏ đến rất lớn hay ngược lại.



Hình 3.23: Đường cong toả nhiệt $\dot{Q}_R$ như là hàm số của T^E , với hệ 2 phản ứng song song toả nhiệt.



Hình 3.24. Đường cong toả nhiệt của phản ứng như là hàm số của T^E đối với hệ 2 phản ứng song song toả nhiệt.

4.5.2. Thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng, làm việc liên tục có làm nguội

Ta xét một thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng, liên tục đang tiến hành một phản ứng hoá học toả nhiệt và có làm nguội. Giả thiết rằng, hệ chỉ có 1 phản ứng và $C_p^E = C_p^0 = \text{const}$, cân bằng nhiệt với U_K theo phương trình (3.207) sẽ là:

$$\underbrace{\dot{V}^0 \rho^0 \cdot C_p^0 (T^E - T^0) + k_w \cdot A_w (T^E - T_w)}_{\dot{Q}_A} = \underbrace{\dot{n}^0 \frac{(-\Delta_R H)}{|v_k|} \cdot \frac{\tau \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT^E}}}{1 + \tau \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT^E}}}}_{\dot{Q}_R} \quad (3.220)$$

Vế trái của phương trình (3.220) này, mô tả nhiệt lượng do dòng tác nhân phản ứng mang đi và nhiệt lượng do trao đổi nhiệt. Ta ký hiệu tổng các nhiệt lượng này là $\dot{Q}_A$, vế phải là nhiệt tạo thành do phản ứng hoá học trong một đơn vị thời gian. Biểu diễn hai nhiệt lượng này trong tương quan hàm số với nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng T^E , ta được đồ thị của $\dot{Q}_A$ là một đường thẳng có độ dốc là $\dot{V}^0 \cdot \rho^0 \cdot C_p^0 + k_w \cdot A_w$ và đoạn cắt trục tung là $-(\dot{V}^0 \cdot \rho^0 \cdot C_p^0 + k_w \cdot A_w \cdot T_w)$. Đồ thị của nhiệt phản ứng trong một đơn vị thời gian trong tương quan hàm số với T^E là một đường cong dạng chữ S.

Khi quá trình công nghệ là đoạn nhiệt, như đã thấy điều kiện của trạng thái ổn định là biểu thức (3.219). Trường hợp quá trình có làm nguội chỉ một mình chuẩn mực như đã ghi ở biểu thức (3.219) thì không đủ đảm bảo để thiết bị làm việc trong tình trạng ổn định.

Thật vậy, ta xét một trường hợp đơn giản: phản ứng bậc nhất, $(r = k \cdot C_i^E)$ và $C_p^E = C_p^0 = \text{const}$. Khi đó, phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt cho trạng thái không ổn định [từ phương trình (3.148) và phương trình (3.202)] ta có:

$$\frac{dC_i^E}{dt} = \frac{C_i^0 - C_i^E}{\tau} - k C_i^E \quad (3.221)$$

($\tau = \frac{V_R}{\dot{V}^0}$ là thời gian lưu trung bình, còn kí hiệu i là chất phản ứng với $v_i = -1$)

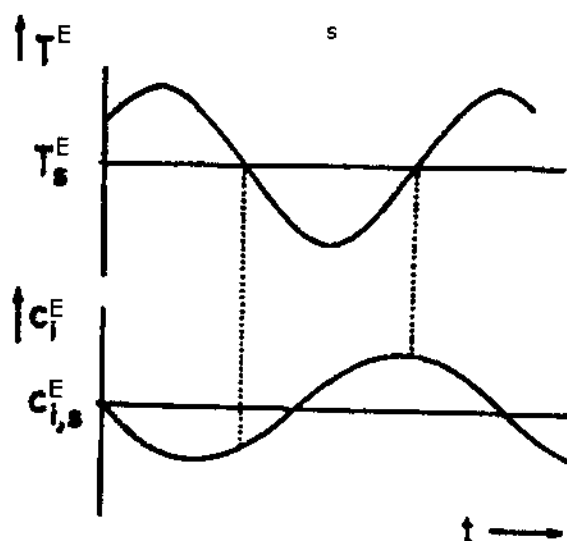
$$\begin{aligned} V_R \cdot \rho^0 C_p^0 \cdot \frac{dT^E}{dt} = & \dot{V}^0 \cdot \rho^0 \cdot C_p^0 (T^0 - T^E) \\ & + k_w \cdot A_w (T_w - T^E) + V_R (-\Delta_R H) \cdot k \cdot C_i^E \end{aligned} \quad (3.222)$$

Hai phương trình vi phân này là không độc lập với nhau mà liên hệ với nhau qua đại lượng vận tốc phản ứng:

$$r = k \cdot C_i^E = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT^E}} \cdot C_i^E \quad (3.223)$$

và như vậy, một thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng, làm việc liên tục có làm nguội, có trạng thái giống như một hệ được cấp chất và cấp năng lượng từ những thiết bị cung cấp liên quan, trao đổi với nhau.

Chẳng hạn, hệ đang ở một điểm ổn định như điều kiện 3.219 quy định, bỗng nhiên nhiệt độ phản ứng tăng lên trên giá trị nhiệt độ ổn định T_s^E , và ta thấy rằng do đó trước hết vận tốc phản ứng sẽ tăng và nhiệt độ của khối phản ứng cũng lại tăng (xem hình 3-25).



Hình 3-25. Đường cong nhiệt độ T^E và nồng độ C_i^E của một thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục tại điểm không ổn định.

Nhưng cũng do vận tốc phản ứng tăng lên mà trong khoảng khắc ấy nồng độ chất phản ứng lại bị giảm đi xuống dưới giá trị $C_{i,s}^E$ trước khi nhiệt độ hạ xuống đến giá trị ổn định do cường độ truyền nhiệt tăng (do chênh lệch nhiệt độ giữa hỗn hợp phản ứng và môi trường tải nhiệt tăng lên) và khi nhiệt độ khối phản ứng đạt được giá trị của trạng thái ổn định, thì vì nồng độ chất phản ứng đã thấp, do đó vận tốc phản ứng thấp và nhiệt phản ứng toả ra cũng thấp và khối phản ứng như vậy sẽ lại bị nguội đi tiếp tục, nghĩa là nhiệt độ giảm. Điều đó lại làm cho vận tốc phản ứng chậm lại và nồng độ của chất phản ứng lại tăng lên và sau khi đạt được giá trị của trạng thái ổn định thì nồng độ của chất phản ứng vẫn ở vị trí cao. Do đó vận tốc phản ứng lại tăng và nhiệt độ lại vượt qua giá trị của trạng thái ổn định.

Giải đồng thời các phương trình (3.220) và (3.221) người ta thu được thông tin cần thiết cho trạng thái làm việc cũng như cho việc điều khiển hệ thống thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục. Đó là:

- Thông tin về tính ổn định của những điều kiện làm việc ổn định nhất định.
- Thông tin về hàm số chuyển tiếp, mô tả tình trạng làm việc của thiết bị khi thay đổi điều kiện làm việc, cho đến khi đạt được một trạng thái ổn định mới.

Do sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nhiệt độ là phụ thuộc hàm số mũ, bài toán không thể có nghiệm giải tích. Ở đây chỉ nêu phương pháp, để từ đó có thể cung cấp một số thông tin về trạng thái động của 1 hệ thiết bị phản ứng làm việc liên tục, chẳng hạn giải bài toán bằng mô phỏng trên một máy tính tương tự. Trong phạm vi giáo trình này, chỉ trình bày phương pháp người ta làm thế nào để đi đến những thông tin chính xác về một trạng thái làm việc ổn định, thông qua việc giải hệ phương trình đã được tuyến tính hoá. Ở đây trạng thái động của hệ chỉ được mô tả đủ chính xác khi sự sai lệch nhiệt độ và nồng độ so với trạng thái ổn định là rất nhỏ.

Phương trình (3.221) và (3.222) cho trạng thái ổn định:

$$0 = \frac{C_i^0 - C_{i,s}^E}{\tau} - k_s \cdot C_{i,s}^E \quad (3.224)$$

$$0 = \frac{T^0 - T_s^E}{\tau} + \frac{k_w A_w}{V_R \rho^0 C_p^0} (\bar{T}_w - C_s^E) + \frac{(-\Delta_R H)}{\rho^0 C_p^0} \quad (3.225)$$

trong đó: $\tau = \frac{V_R}{V_i^0} = \frac{V_R}{\bar{V}_i^E}$ và là thời gian lưu trung bình.

Đem phương trình (3.221) trừ đi phương trình (3.224) cũng như đem phương trình (3.222) trừ đi phương trình (3.225) và đặt chênh lệch nồng độ và nhiệt độ với trạng thái ổn định là:

$$\Delta C_i = C_i^E - C_{i,s}^E \quad (3.226)$$

$$\Delta T = T^E - T_s^E \quad (3.227)$$

$$\Delta k = k - k_s \quad (3.228)$$

và như vậy, ta có:

$$\frac{d\Delta C_i}{dt} = -\frac{\Delta C_i}{\tau} - (k C_i^E - k_s C_{i,s}^E) \quad (3.229)$$

và

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} = -\frac{\Delta T}{\tau} - \frac{k_w A_w}{V_R \rho^0 C_p^0} \Delta T + \frac{(-\Delta_R H)}{\rho^0 C_p^0} (k_s C_i^E - k_s C_{i,s}^E) \quad (3.230)$$

từ phương trình (3.226) và (3.228) ta có:

$$k C_i^E - k_s C_{i,s}^E = (\Delta k + k_s) = (\Delta C_i + C_{i,s}^E) - k_s C_{i,s}^E = \Delta k \cdot \Delta C_i + \Delta k \cdot C_{i,s}^E + k_s \Delta C_i \quad (3.231)$$

với một sai lệch rất nhỏ so với thông số của trạng thái ổn định, ta có thể bỏ qua số hạng $\Delta k \cdot \Delta C_i$ và thay:

$$k = k_s + \left(\frac{dk}{dT} \right)_s \Delta T \text{ có nghĩa là } \Delta k = k_s + \left(\frac{dk}{dT} \right)_s \Delta T \quad (3.232)$$

$$\text{và có: } \Delta k = k_s + \left(\frac{E \cdot \Delta T}{R (T_s^E)^2} \right) \quad (3.233)$$

chú ý đến phương trình (3.231) và (3.233), từ phương trình (3.229) và (3.230) ta thu được một hệ phương trình tuyến tính:

$$\frac{d\Delta C_i}{dt} = a_{11}\Delta C_i + a_{12}\Delta T \quad (3.234)$$

$$\frac{d\Delta T}{dt} = a_{21}\Delta C_i + a_{22}\Delta T \quad (3.235)$$

trong đó:

$$a_{11} = -\frac{1}{\tau} - k_s \quad (3.236a)$$

$$a_{12} = -\frac{k_s \cdot C_{i,s}^E \cdot E}{R(T_s^E)^2} \quad (3.236b)$$

$$a_{12} = \frac{-(\Delta_R H)}{\rho^0 \cdot C_p^0} \cdot k_s \quad (3.236c)$$

$$a_{22} = \frac{k_s \cdot C_{i,s}^E \cdot E}{R(T_s^E)^2} \cdot \frac{(-\Delta_R H)}{\rho^0 \cdot C_p^0} - \frac{1}{\tau} - \frac{k_w \cdot A_w}{V_R \cdot \rho^0 \cdot C_p^0} \quad (3.236d)$$

Bằng lấy đạo hàm phương trình (3.234) và (3.235) theo thời gian ta có:

$$\frac{d^2\Delta C_i}{dt^2} - 2\alpha \frac{d\Delta C_i}{dt} + \beta\Delta C_i = 0 \quad (3.237)$$

$$\frac{d^2\Delta T}{dt^2} - 2\alpha \frac{d\Delta T}{dt} + \beta\Delta T = 0 \quad (3.238)$$

Trong các phương trình (3.237) và (3.238):

$$2\alpha = a_{11} + a_{22} \quad (3.239a)$$

$$\beta = a_{11} \cdot a_{12} - a_{12} \cdot a_{21} \quad (3.239b)$$

Sử dụng biểu thức nghiệm dạng: $\Delta C_i \sim e^{\lambda t}$ và $\Delta T \sim e^{\lambda t}$ ta thu được căn thức của phương trình đặc trưng:

$$\lambda_{12} = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - \beta} \quad (3.240)$$

Nghiệm tổng quát của phương trình vi phân (3.237) và (3.238) do đó sẽ là:

$$\Delta C_i(t) = C_1 \cdot e^{\lambda_1 t} + C_2 \cdot e^{\lambda_2 t} = C_1 \cdot e^{\left(\alpha + \sqrt{\alpha^2 - \beta}\right)t} + C_2 \cdot e^{\left(\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \beta}\right)t} \quad (3.241)$$

$$\Delta T(t) = D_1 \cdot e^{\lambda_1 t} + D_2 \cdot e^{\lambda_2 t} = D_1 \cdot e^{\left(\alpha + \sqrt{\alpha^2 - \beta}\right)t} + D_2 \cdot e^{\left(\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \beta}\right)t} \quad (3.242)$$

C_1 và C_2 cũng như D_1 và D_2 là những hằng số tích phân và sẽ tính được trên cơ sở các điều kiện ban đầu C_i^E và T^E cũng như từ các phương trình (4.234) và (3.235).

Dem thay phương trình (3.341) vào phương trình (3.234) ta có:

$$\Delta T(t) = \frac{C_1(\lambda_1 - a_{11})}{a_{12}} e^{\lambda_1 t} + \frac{C_2(\lambda_2 - a_{11})}{a_{12}} e^{\lambda_2 t} \quad (3.243)$$

So sánh phương trình này với phương trình (3.242) ta tìm được sự phụ thuộc sau đây của các hằng số tích phân:

$$D_1 = \frac{C_1(\lambda_1 - a_{11})}{a_{12}} \quad (3.244a)$$

$$D_2 = \frac{C_2(\lambda_2 - a_{11})}{a_{12}} \quad (3.244b)$$

Rõ ràng để cho các giá trị: $\Delta C_i = C_i^E - C_{i,s}^E$ và $\Delta T = T^E - T_s^E$ giảm dần (dao động tắt dần), cũng có nghĩa là, để thiết bị phản ứng của chúng ta dần dần đi vào trạng thái ổn định thì trong phương trình (3.241) và (3.242) nhất thiết phải có:

$$\beta > 0 \quad (3.245)$$

$$\text{Cũng như } \alpha < 0 \quad (3.246)$$

Khi đáp ứng những điều kiện ổn định (3.245) và (3.246), nghĩa là có $\beta > 0$ đồng thời $\beta > \alpha^2$ thì dao động sẽ là:

$$\Delta C_i(t) = e^{\alpha t} (C_1' \cos \omega t + C_2' \sin \omega t) \quad (3.247)$$

$$\text{và } \Delta T(t) = e^{\alpha t} (D_1' \cos \omega t + D_2' \sin \omega t) \quad (3.248)$$

$$\text{Tần số dao động là } \omega = 2\pi\nu = \sqrt{\beta - \alpha^2} \quad (3.249)$$

Bởi vì $\alpha < 0$ cho nên dao động này là dao động tắt dần và sau khi tắt dần hệ thống nằm ở một điểm đứng yên ổn định (vùng a, hình 3.26).

Nếu như $\beta > \alpha^2$ và $\beta > 0$ (điều kiện ổn định được thoả mãn), nhưng $\alpha > 0$ thì biên độ dao động sẽ tăng lên và dao động sẽ tiếp diễn và không đạt được trạng thái tương ứng với I điểm đứng yên.

Nếu như $\beta > \alpha^2$ và $\alpha = 0$, thì sẽ có dao động không tắt (dao động vĩnh cửu) quanh điểm đứng yên) – xem thêm hình 3.25.

$$\alpha^2 - \beta = \alpha^2 + \frac{2\alpha}{\tau} + \frac{1}{\tau^2} = \left(\alpha + \frac{1}{\tau}\right)^2 \quad (3.251)$$

$$\text{nghĩa là: } \alpha^2 > \beta \quad (3.252)$$

Do vậy, giá trị của các căn thức trong phương trình (3.241) và (3.242) luôn luôn là thực và sẽ không có một dao động nào xảy ra trong miền tuyến tính, khi thiết bị làm việc theo chế độ đoạn nhiệt. Khi điều kiện ổn định tĩnh thỏa mãn, nghĩa là $\beta > 0$, thì theo (3.250) đồng thời cũng luôn có $\alpha < 0$ (miền b, hình 3.26). Từ đây cho thấy chỉ cần có một điều kiện ổn định duy nhất đối với thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng làm việc liên tục, đoạn nhiệt; đó chính là biểu thức (3.245) và cũng là điều mà chúng ta cũng đã từng chứng minh ở mục trên đây, chúng ta có thể rút ra những kết luận sau đây:

Khi bằng phương pháp tính toán, lựa chọn được những điều kiện làm việc của 1 thiết bị khuấy lý tưởng tương ứng với một điểm làm việc không ổn định, thì trong thực tiễn vận hành một thiết bị như vậy, có thể xảy ra là, những điều kiện làm việc đã ấn định đó rất khó lòng hoặc hoàn toàn không thể xác lập được, kể cả khi thay đổi một thông số công nghệ nào đó thông qua những điều khiển tương ứng. Chẳng hạn như những nhiễu trong quá trình vận hành trở nên lớn, tạo ra những dao động tuần hoàn về nhiệt độ và nồng độ gây nên ảnh hưởng đến tính đồng nhất về chất lượng của sản phẩm. Cũng phải nhấn mạnh rằng, những điểm làm việc ổn định không phải lúc nào cũng có thể thực tiễn hoá được trong công nghiệp hoá chất. Chẳng hạn khi thời gian lưu cần thiết là quá lớn hay khi độ chuyển hoá có thể đạt được lại quá thấp, hoặc quá cao. Trong những trường hợp như vậy, người ta cũng vận hành thiết bị ở trạng thái không ổn định và đảm bảo cho thiết bị làm việc ở trạng thái chấp nhận được tại điểm đó thông qua tính không ổn định và những trạng bị điều khiển tương ứng.

Ví dụ 3.II : Di-hydroperoxyd thu được từ phân huỷ m – diiso - propylbenzen trong môi trường axit thành resorcin và aceton. Kết quả thực nghiệm của phản ứng đó ghi trong bảng sau:

$\dot{V}^o$	τ	T^o	T_w	$\frac{(-\Delta_R H)C_i^o}{\rho^o \cdot C_p^o} = \Delta T_d$	$\frac{k_w \cdot \Lambda_w}{\rho^o \cdot C_p^o}$	$\frac{C_i^E}{C_i^o}$
0,174 cm ³ /s	747 s	20°C	16°C	332K	1,493 cm ³ .s	0,0742

Biểu thức động học là:

$$r = 4,95 \cdot 10^8 \cdot e^{-7754/T} \cdot C_i [\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})]$$

Hãy kiểm tra xem, với một thiết bị phản ứng $V_R = 130 \text{ cm}^3$ có làm việc tại điểm làm việc ổn định động hay không?

GIẢI:

Trước đây ta đã có trạng thái ổn định tĩnh thông qua tiêu chí (3.245) nghĩa là $\beta > 0$, nhưng để có thể quan sát một cách tốt hơn, ta trình bày vấn đề bằng phương pháp đồ thị. Viết cân bằng nhiệt dưới dạng (3.220):

$$T^E \left(1 + \frac{1}{\dot{V}^o} \cdot \frac{k_w \cdot A_w}{\rho^o \cdot C_p^o} \right) - \frac{1}{\dot{V}^o} \cdot \frac{k_w \cdot A_w}{\rho^o \cdot C_p^o} \cdot \bar{T}_w - \bar{T}^o = \Delta T_d \cdot \frac{\tau \cdot k_o \cdot e^{-E/RT^E}}{1 + \tau \cdot k_o \cdot e^{-E/RT^E}}$$

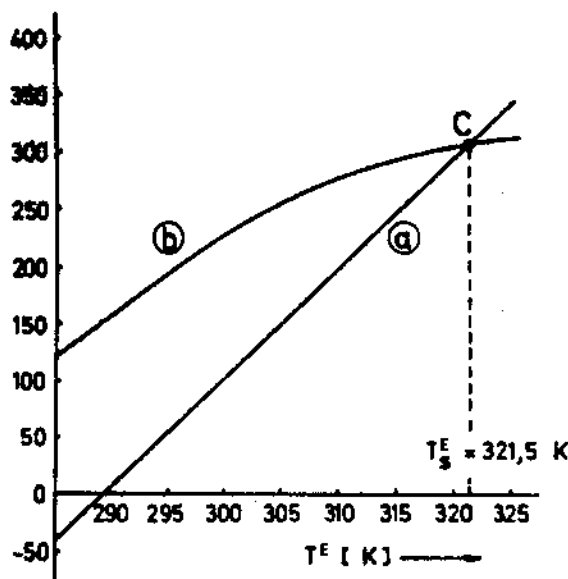
Thay số vào, ta có:

$$T^E \left(1 + \frac{1,493}{0,174} \right) - \frac{1,493}{0,174} \cdot 289 - 293 = 332 \cdot \frac{747(4,95 \cdot 10^8) \cdot e^{-7754/T^E}}{1 + 747(4,95 \cdot 10^8) \cdot e^{-7754/T^E}}$$

nghĩa là:

$$\underbrace{T^E \cdot 9,58 - 2772}_a = \underbrace{\frac{1,228 \cdot 10^{14} \cdot e^{-7754/T^E}}{1 + (3,698 \cdot 10^{11}) e^{-7754/T^E}}}_b$$

Biểu diễn vế trái (a) của phương trình này như là một hàm số của T^E ta được một đường thẳng mô tả nhiệt lượng được thoát ra khỏi hệ thống qua làm nguội, qua dòng chảy ra khỏi thiết bị phản ứng (xem hình 3.27). Biểu diễn vế phải của phương trình lên đồ thị như trên, ta được một đường cong dạng chữ S (xem hình 3.27). Hai đường cong cắt nhau tại điểm C, có hoành độ chính là nhiệt độ của dòng hỗn hợp phản ứng đi ra khỏi thiết bị phản ứng T^E ($321,5K = 48,5^\circ C$), và thiết bị phản ứng làm việc tại một điểm ổn định.



Hình 3.27: Đường thẳng thoát nhiệt (a) và đường cong toả nhiệt của phản ứng (b) (ví dụ 3.10).

Bây giờ chúng ta xét các tiêu chuẩn ổn định (3.245) và (3.246) nhằm có được những thông tin về tính ổn định tĩnh và động của thiết bị. Muốn vậy, ta tính a_{11} , a_{12} , a_{21} , a_{22} theo các phương trình (3.236a), (3.236b), (3.236c), và (3.236d) và sau đó theo (3.239a) và (3.239b) ta tính các giá trị của α và β . Với nhiệt độ ổn định T_s^E , ta có $k_s = 1,669 \cdot 10^{-2} \cdot S^{-1}$ và $R(T_s^E)^2 / E = 13,32 \text{ K}$.

Bằng các giá trị bằng số đó, ta có:

$$a_{11} = -\frac{1}{747} - k_s = -1,33 \cdot 10^{-3} - 16,68 \cdot 10^{-3} = -18,02 \cdot 10^{-3} S^{-1} \quad (c)$$

$$\frac{a_{12}}{C_i^0} = -\frac{k_s}{R(T_s^E)^2 / E} \cdot \left(\frac{C_{i,s}^E}{C_E^E} \right) = -\frac{1,669 \cdot 10^{-2}}{13,32} \cdot 7,42 \cdot 10^{-2} = -9,3 \cdot 10^{-5} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1} \quad (d)$$

$$a_{21} \cdot C_i^0 = \frac{(-\Delta_R H) C_i^0}{\rho^0 \cdot C_p^0} \cdot k_s = \Delta T_d \cdot k_s = 332(1,669 \cdot 10^{-2}) = 5,54 \cdot K \cdot s^{-1} \quad (e)$$

$$a_{22} = -\left(\frac{a_{12}}{C_i^0} \right) \cdot \left(\frac{a_{21} \cdot C_i^0}{k_s} \right) - \frac{1}{\tau} - \frac{1}{V_R} \cdot \frac{k_w \cdot A_w}{\rho^0 \cdot C_p^0} - \left(-9,3 \cdot 10^{-5} \right) \cdot \frac{5,54}{1,669 \cdot 10^{-2}} - \frac{1}{747} - \frac{1,493}{130} = 18,02 \cdot 10^{-3} \cdot s^{-1} \quad (f)$$

Như vậy:

$$2\alpha = a_{11} + a_{22} = -18,02 \cdot 10^{-3} + 18,02 \cdot 10^{-3} = 0 \quad (g)$$

và

$$\begin{aligned} \beta &= a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = a_{11}a_{22} - \frac{a_{12}}{C_i^0} \cdot (a_{21} \cdot C_i^0) = \\ &= (-18,02 \cdot 10^{-2}) \cdot (1,802 \cdot 10^{-2}) - (-9,3 \cdot 10^{-5}) \cdot 5,54 = 1,90 \cdot 10^{-4} s^{-2} \end{aligned} \quad (h)$$

Từ phương trình (h) chúng ta thấy rằng $\beta > 0$, nghĩa là tồn tại trạng thái ổn định tĩnh. Theo phương trình (g), $\alpha = 0$, điều đó có nghĩa là (xem đồ thị hình 3.26) những dao động không tắt của nồng độ và nhiệt độ, sẽ phải nằm quanh điểm đứng yên ổn định. Thời gian dao động được xác định như sau:

$$\frac{1}{v} = \frac{2\pi}{w} = \frac{2\pi}{\sqrt{\beta - \alpha^2}} = \frac{6,28}{10^{-2} \sqrt{1,90}} = 456 \text{ s}$$

Thực tế, đã quan sát thấy dao động của nhiệt độ $\frac{1}{v} = 466 \text{ s}$. Kết quả của tính toán chứng tỏ rất tương hợp với kết quả thực nghiệm.

4.6. Những sai lệch của các thiết bị kiểu khuấy làm việc liên tục trong thực tế so với các thiết bị lý tưởng

Câu hỏi đặt ra là, các thiết bị kiểu khuấy làm việc liên tục trong thực tế gần đến mức nào với các thiết bị kiểu khuấy lý tưởng. Ở những quá trình chuyển hoá nhanh, và cũng có nghĩa là chỉ cần một thời gian lưu ngắn thì nói chung quá trình khuấy trên không mấy khi đảm bảo cho hỗn hợp phản ứng là đồng nhất, cả về thành phần, nhiệt độ cũng như những thông số vật lý khác.

Khi vận hành thực tế, dòng vào không bao giờ có thể trộn lẫn lập tức với khối phản ứng mà cần một thời gian nhất định. Thời gian cần để khuấy trộn đó càng ngắn, thiết bị càng gần với tiêu chuẩn của thiết bị khuấy lý tưởng. Thông thường, thời gian đó khoảng 1/10 thời gian lưu trung bình được xem là thiết bị đủ gần với thiết bị khuấy lý tưởng.

Với các hỗn hợp phản ứng dạng khí rất khó lòng có thể tạo được một kết cấu thiết bị có thể trộn lẫn thật tốt. Cũng có thể vận dụng các kết cấu thành hướng dòng, cánh khuấy cơ học,...nhưng cũng không thể nào đạt được sự trộn lẫn hoàn toàn. Chính vì vậy, các thiết bị khuấy lý tưởng nói chung thường được hạn chế trong phạm vi hỗn hợp phản ứng là chất lỏng.

V. XEM XÉT SO SÁNH THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KIỂU ĐẦY LÝ TƯỞNG, KHUẤY LÝ TƯỞNG LÀM VIỆC LIÊN TỤC VÀ DÂY THIẾT BỊ KHUẤY LÝ TƯỞNG LÀM VIỆC LIÊN TỤC

Trong những phần trên đây, chúng ta đã xem xét các đặc trưng của các thiết bị phản ứng làm việc liên tục. Khi các thiết bị đó làm việc ở trạng thái ổn định, nồng độ các chất, nghĩa là thành phần khối phản ứng tại mỗi vị trí là không đổi theo thời gian. Thiết bị đầy lý tưởng, thành phần đó là không đổi theo không gian trong khi ở thiết bị khuấy lý tưởng thành phần đó cũng là không đổi theo không gian tại mỗi vị trí dọc theo thiết bị và bằng thành phần của hỗn hợp đi ra khỏi vùng phản ứng. Chính vì vậy, ở thiết bị phản ứng kiểu đầy lý tưởng (và thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn) hình thành một sản phẩm trong những điều kiện khác nhau về nồng độ, ngược lại ở thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng thành phần của hỗn hợp phản ứng ở mọi điểm của không gian, phản ứng là như nhau.

Chất lượng của sản phẩm phản ứng phụ thuộc vào điều kiện nồng độ hình thành chúng, cho nên với thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục, người ta có thể giả định chất lượng sản phẩm đồng đều hơn.

5.1. Các chỉ tiêu để lựa chọn kiểu thiết bị phản ứng khi tiến hành hệ phản ứng đơn giản hoặc phản ứng phức tạp

Để có thể đánh giá được loại thiết bị phản ứng nào là phù hợp hơn cho việc sản xuất một sản phẩm nào đó, cần phải phân biệt được xem một chất phản ứng tham gia vào một hay nhiều phản ứng độc lập và ở phản ứng nào tạo nên những sản phẩm phụ không mong muốn.

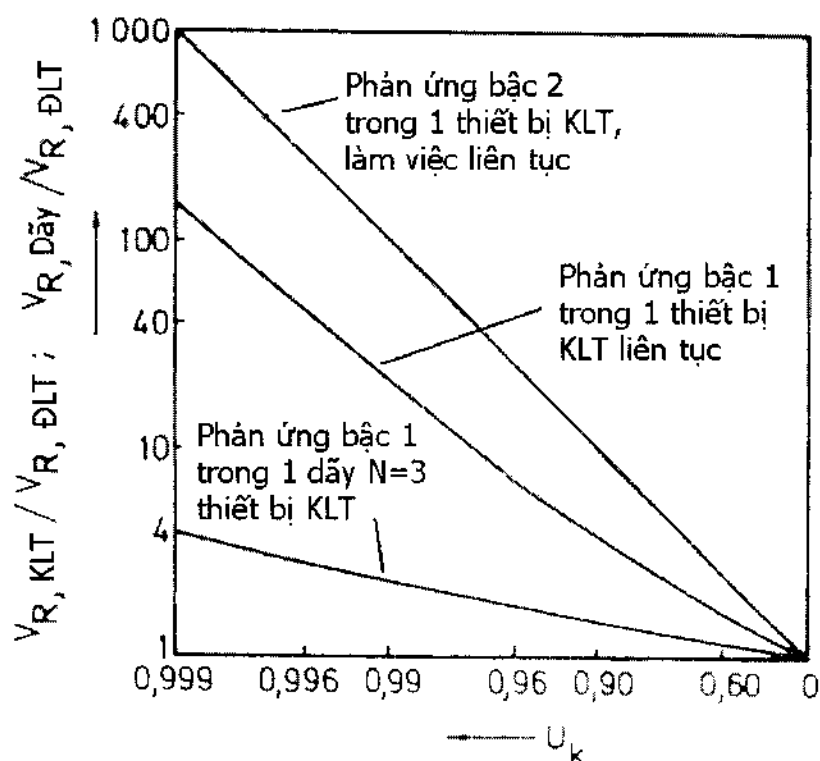
Nếu như trong hệ chỉ xảy ra 1 phản ứng hoá học thì năng suất của thiết bị kiểu đẩy lý tưởng bao giờ cũng lớn hơn của thiết bị kiểu khuấy. Cơ sở của điều này, là với một điều kiện nhất định về nhiệt độ, nồng độ của chất phản ứng và do đó vận tốc phản ứng ở đầu thiết bị kiểu ống là lớn nhất và nhỏ nhất ở phía cuối của ống. Trong thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng, nồng độ của chất phản ứng và do đó vận tốc phản ứng là như nhau tại mọi điểm của không gian phản ứng, và lại chỉ bằng ở đầu ra khỏi thiết bị. Vận tốc trung bình của phản ứng trong thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng do đó rất nhỏ hơn và để đạt cùng một năng suất sản xuất, thể tích của thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng phải rất lớn hơn thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng. Nếu như cần phải đạt được một độ chuyển hoá rất cao, chẳng hạn ở phản ứng trùng ngưng hay phản ứng đa tụ việc sử dụng các thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục là hoàn toàn không thích hợp.

Thể tích cần thiết của thiết bị phản ứng để đảm bảo một năng suất sản xuất nào đó chẳng những phụ thuộc vào độ chuyển hoá hoá học, vào bậc phản ứng, trong đó sự sai khác sẽ càng lớn khi độ chuyển hoá càng cao và bậc phản ứng càng lớn. Hình 3.28 cho thấy tương quan giữa thể tích cần thiết của thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng và đẩy lý tưởng cho hệ phản ứng bậc nhất và bậc 2 đẳng nhiệt, như là hàm số của độ chuyển hoá U_k .

Xuất phát từ quan điểm năng suất của thiết bị phản ứng, ở những hệ chỉ có 1 phản ứng độc lập, thiết bị phản ứng kiểu đẩy bao giờ cũng thích hợp hơn thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục. Cũng có thể từ một căn cứ khác, thấy rằng khi quan hệ nồng độ các chất là không đổi theo không gian, có thể đạt được một sản phẩm tốt hơn, (chẳng hạn đạt được phân bố phân tử lượng đều hơn trong phản ứng trùng hợp gốc hoặc đạt được thành phần hoá học đồng nhất ở polymer đồng trùng hợp, ...) người ta chọn thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng hoặc là dây thiết bị kiểu khuấy hơn là thiết bị kiểu đẩy lý tưởng. Để sản xuất một lượng lớn hơn sản phẩm khi vận tốc phản ứng lại tương đối thấp, đòi hỏi quá trình phải có một thời gian lưu lớn, trong trường hợp đó người ta chọn thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng hoặc dây thiết bị khuấy lý tưởng vì đơn giản hơn và là kinh tế hơn. Cũng phải thấy rằng việc đảm bảo tính đẳng nhiệt cho thiết bị kiểu khuấy lý tưởng về kỹ thuật giản đơn hơn nhiều là đối với thiết bị kiểu đẩy lý tưởng.

Khi áp dụng một dây thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng người ta có thể đặt câu hỏi: phải lựa chọn thể tích của mỗi thiết bị kiểu khuấy trong dây như thế nào, sao cho với một thể tích tổng thể của thiết bị có thể đạt được độ chuyển hoá nhất định.

Loại hình câu hỏi như vậy trong thực tế là không mấy quan trọng bởi vì giảm thể tích thường không mấy tác động lên giá đầu tư và chi phí bảo dưỡng. Quan hệ giữa thể tích cần thiết cho một dây 3 thiết bị ghép nối tiếp để đạt được độ chuyển hoá U_k và thể tích của một thiết bị kiểu đẩy lý tưởng đã trình bày trên hình 3-28.



Hình 3-28: Tương quan giữa thể tích của thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng (hoặc dãy 3 thiết bị khuấy lý tưởng) và của thiết bị đẩy lý tưởng như là hàm số của U_k , đối với phản ứng đẳng nhiệt bậc nhất và bậc 2.

Nếu như trong hệ có nhiều hơn 1 phản ứng hoá học thì phải chọn một thiết bị phản ứng sao cho có thể đạt hiệu suất cao nhất với sản phẩm mong muốn. Nếu như chất phản ứng (nguyên liệu sản xuất) lại khó tách khỏi sản phẩm phản ứng, thì ngoài việc phải đạt hiệu suất cao nhất, còn phải cố gắng đạt được độ chuyển hoá cuối cùng cao nhất. Chúng ta xét sau đây một vài trường hợp đặc biệt.

Trong các phần trước đã trình bày với hệ phản ứng đẳng nhiệt, đẳng tích để tính toán một thiết bị phản ứng đẩy lý tưởng, có thể dùng các phương trình tính toán cho một thiết bị làm việc gián đoạn, bằng cách thay thời gian phản ứng t_R trong thiết bị gián đoạn bằng tỷ số $\frac{V_R}{V^0}$, tỷ số $\frac{V_R}{V^0}$ là thời gian lưu trong thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng τ .

Xét một phản ứng nối tiếp:



Trong đó P là sản phẩm mong muốn, và theo phương trình (3.214) tính thời gian lưu tối ưu để đạt hiệu suất P cực đại, trong một thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng ta có:

$$\tau_{tu} = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{k_1 - k_2} \quad (k_1 \neq k_2) \quad (3.254)$$

và trong thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng là:

$$\tau_{tu} = \frac{1}{\sqrt{k_1 \cdot k_2}} \quad (3.255)$$

Hiệu suất P cực đại cho trường hợp dùng thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng là:

$$A_{P,\max} = \left(\frac{C_p^E}{C_A^0} \right)_{\max} = C_A^0 \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (k_1 \neq k_2) \quad (3.256)$$

và cho thiết bị kiểu khuấy lý tưởng là:

$$A_{P,\max} = \left(\frac{C_p^E}{C_A^0} \right)_{\max} = \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \right)^2} \quad (3.257)$$

với thiết bị phản ứng không thay đổi thể tích và tiến hành đẳng nhiệt luôn có:

$$(\tau_{tu})_{DLT} < (\tau_{tu})_{KLT} \quad (3.258)$$

và:

$$(A_{P,\max})_{DLT} > (A_{P,\max})_{KLT} \quad (3.258)$$

Với phản ứng nối tiếp theo phương trình (3-253) với $k_1 = k_2$, đồ thị hình 3-29 cho ta độ lựa chọn S_p và hiệu suất A_p của sản phẩm P phụ thuộc vào $k_1 \tau$. Từ đó có thể rút ra kết luận là, với các phản ứng nối tiếp đã xét, thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng hoặc dãy thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng ghép nối tiếp có thể đạt được hiệu suất hợp lý hơn là dùng một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục.

Trường hợp lại có 2 phản ứng song song, đẳng tích có bậc khác nhau thì hiệu suất sản phẩm phụ thuộc vào loại hình thiết bị phản ứng như thế nào?

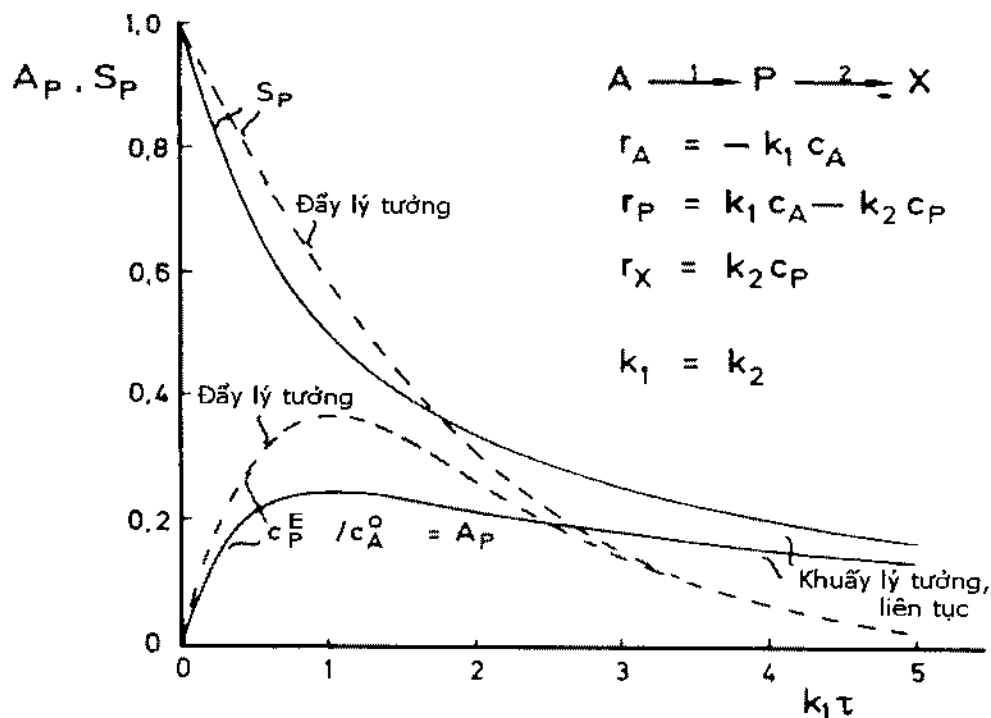


Nếu như nhiệt độ phản ứng đã được ấn định, có thể tính được tỷ số giữa các hằng số vận tốc phản ứng k_2/k_1 . Với nồng độ ban đầu của cấu tử A, C_A^0 và năng suất sản phẩm n_p^E , đã được ấn định, thể tích cần thiết của thiết bị phản ứng là V_R , và từ :

$$\dot{n}_A^0 = C_A^0 \cdot \dot{V}^0 \quad \text{và} \quad \frac{V_R}{\dot{V}^0} = \frac{V_R}{\dot{V}^E} = \tau$$

ta có:

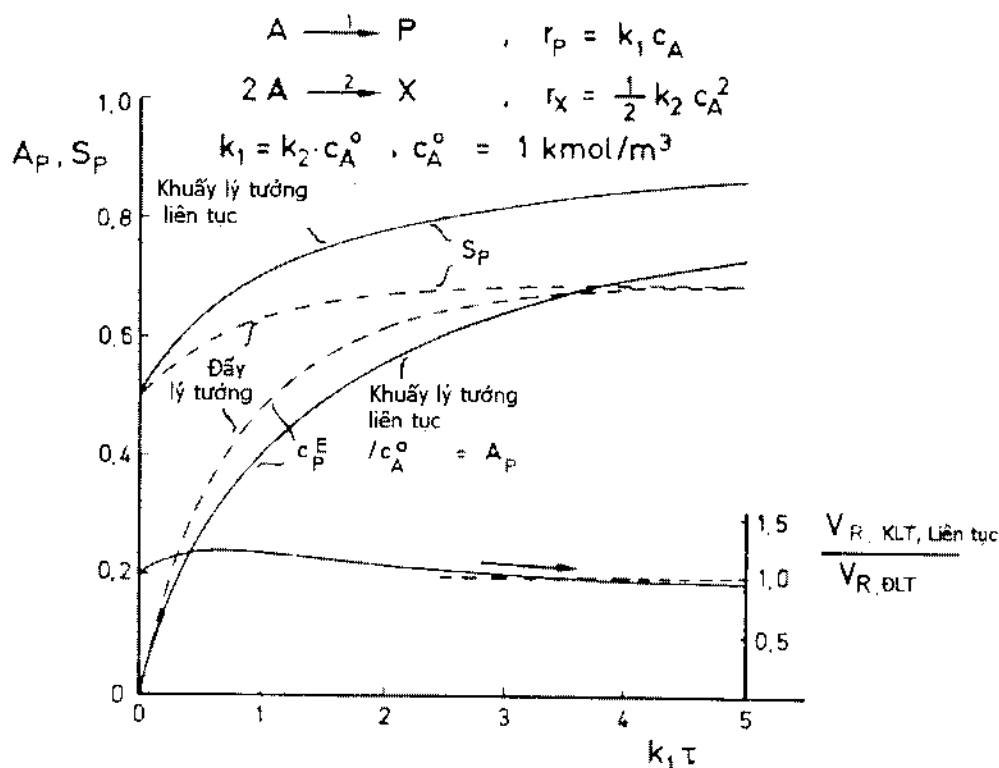
$$V_R = \frac{|v_A|}{|v_P|} \cdot \frac{\dot{n}_P^0 \cdot \tau}{C_A^0 \cdot A_P} \quad (3.260)$$



Hình 3.29: Hiệu suất A_P và độ lựa chọn S_P cho một phản ứng nối tiếp như là hàm số của $k_1 \tau$ trong một thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng và trong một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng.

Trong phương trình trên, τ và A_P là các biến độc lập với nhau. Nhiệm vụ thứ nhất ở đây là tìm ra sự phụ thuộc giữa $A_P = U_A \cdot S_P$ và τ khi quá trình xảy ra trong thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng và đẩy lý tưởng, trên cơ sở sử dụng phương trình cân bằng chất tương ứng của 2 loại thiết bị đó. Kết quả được trình bày trên hình 3-30, với $k_1 = k_2$, C_A^0 ($C_A^0 = 1 \text{ kmol/m}^3$) và A_P , S_P như là hàm số của $k_1 \tau$. Có thể thấy rằng với 2 phản ứng song song có bậc khác nhau như trên, độ lựa chọn S_P trong thiết bị khuấy lý tưởng luôn luôn lớn hơn trong thiết bị kiểu đẩy lý tưởng. Nó đạt được giá trị cận, khoảng 0,7 khi tăng thời gian lưu trong thiết bị đẩy lý tưởng, nhưng đạt được giá trị cận 1,0 trong thiết bị kiểu khuấy lý tưởng. Khi độ chuyển hoá đạt hoàn toàn ($U_A = 1$) hiệu suất A_P đạt 0,7 trong thiết bị đẩy lý tưởng và $A_P = 1$ trong thiết bị khuấy lý tưởng. Tất nhiên hiệu suất trong thiết bị đẩy lý tưởng tăng theo thời gian lưu nhanh hơn, do ban đầu vận tốc phản ứng trong thiết bị đẩy lý tưởng lớn hơn trong thiết bị khuấy lý tưởng, cho nên 2 đường cong hiệu suất A_P cắt nhau, (trong ví dụ đã nói trên, tại $k_1 \tau = 3,5$).

Nhiệm vụ tiếp theo nữa là tính toán về đầu tư, vận hành thiết bị phản ứng, giá thành nguyên liệu cho cả hai loại thiết bị phản ứng nói trên cho từng cặp giá trị A_p và τ tương ứng với thể tích thiết bị cần thiết để đạt năng lực sản xuất đã ấn định. Từ đó cho thấy được với thời gian lưu nào và thiết bị phản ứng nào có thể đạt được giá thành sản xuất thấp nhất (min!).



Hình 3.30: Hiệu suất A_p , độ lựa chọn S_p , và tỷ số của thể tích các thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng và đẩy lý tưởng cho hệ 2 phản ứng song song có bậc khác nhau.

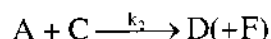
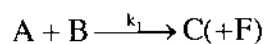
Với C_A^0 như nhất ở dòng vào, với thời gian lưu bằng nhau, nhiệt độ và năng suất như nhau, theo phương trình (3-260) ta có tỷ số giữa thể tích 2 loại thiết bị là:

$$\frac{V_{R, KLT}}{V_{R, ĐLT}} = \frac{A_{p, \text{ĐLT}}}{A_{p, KLT}} \quad (3.261)$$

Tỷ số này cũng được mô tả trên hình 3-30 như là hàm số của $k_1 \tau$. Nếu như giá đầu tư thiết bị chủ yếu được quyết định bởi thể tích thiết bị mà không chịu ảnh hưởng mấy bởi loại hình thiết bị thì với ví dụ trên, tại những giá trị $k_1 \tau < 3,5$ thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng sẽ là ưu việt hơn.

Nếu như sản phẩm X lại là sản phẩm mong muốn, thì thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng luôn luôn là ưu việt hơn thiết bị kiểu khuấy lý tưởng bởi vì nồng độ cao hơn của cấu tử A trong thiết bị đẩy lý tưởng sẽ làm tăng vận tốc phản ứng r_A và tỷ số r_X/r_P .

Trường hợp một phản ứng không thuận nghịch nối tiếp bậc 2:



Được trình bày trong các tài liệu chuyên khảo.

5.2. Hướng phản ứng ở những hệ phản ứng phức tạp

Với những hệ phức tạp phải phân biệt các chất phản ứng, sản phẩm mong muốn, cho nên thành phần của hỗn hợp phản ứng thường được mô tả trên một đồ thị tam giác. Ở đây, phần của một chất nào đó trong hỗn hợp phải được mô tả, sao cho tổng của nó phải luôn luôn là một hằng số.

Đường cong trong đồ thị tam giác cho ta thành phần của hỗn hợp phản ứng theo chiều tăng của độ chuyển hoá được gọi là “Hướng phản ứng”. Thông thường góc thấp bên trái mô tả 100% chất phản ứng A, góc cao trên 100% sản phẩm mong muốn P và góc thấp bên phải 100% sản phẩm không mong muốn X.

Hướng phản ứng càng gần cạnh AP của tam giác độ lựa chọn sản phẩm P S_p càng cao. Ngoài ra, hiệu suất A_p đối với sản phẩm mong muốn P sẽ càng lớn, khi khoảng cách giữa một điểm trên hướng phản ứng với góc P càng nhỏ.

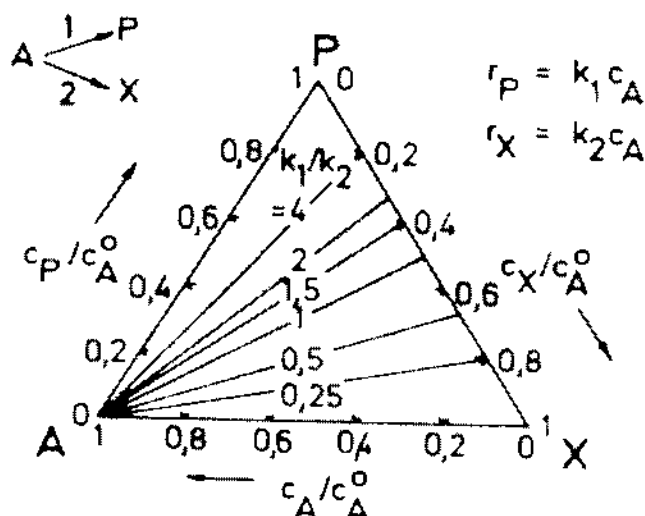
Trong quan sát ở phạm vi ví dụ đã nêu, đường đi của hướng phản ứng được quyết định bởi:

- a. Loại hình phản ứng phức tạp.
- b. Tỷ số giữa hằng số vận tốc của các phản ứng thành phần.
- c. Loại hình thiết bị phản ứng (khuấy lý tưởng làm việc liên tục, đẩy lý tưởng, thiết bị phản ứng gián đoạn), trong đó tiến hành quá trình phản ứng.
- d. Điều kiện vận hành quá trình (thành phần dòng vào, thải ra hoặc nạp thêm các cấu tử trong quá trình phản ứng, ...).

Sau đây xem xét các ảnh hưởng a) đến c) trong đó để đơn giản xem tổng nồng độ của các chất tham gia quá trình là hằng số.

Trường hợp đơn giản nhất là 2 phản ứng song song cùng bậc. Khi nhiệt độ không đổi, hướng phản ứng cũng là một đường thẳng, bắt đầu từ góc thấp A và độ dốc k_1/k_2 (hình 3.31).

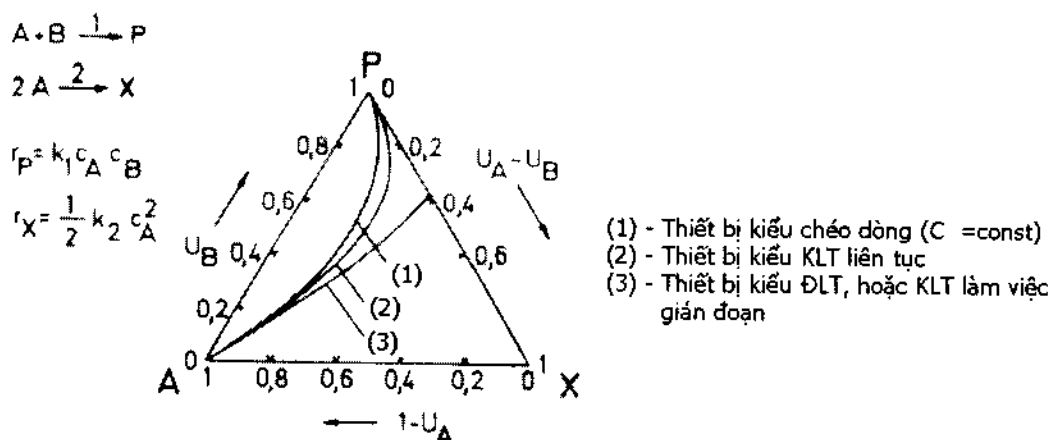
Trong trường hợp đã biết nêu trên (hai phản ứng song song cùng bậc) hướng phản ứng không phụ thuộc loại hình thiết bị phản ứng. Như đã đề cập, tỷ số giữa các sản phẩm P và X và do đó cả hiệu suất A_p chỉ hoàn toàn chịu ảnh hưởng của tỷ số giữa hằng số vận tốc của 2 phản ứng, nghĩa là của nhiệt độ, của xúc tác và có thể tác động lên sự thay đổi năng lượng hoạt hoá,...



Hình 3.31: Hướng phản ứng trong điều kiện đẳng nhiệt đối với hệ 2 phản ứng song song bậc nhất.

Với những phản ứng song song có bậc khác nhau đối với nồng độ các chất phản ứng, hướng phản ứng là một đường cong như trình bày ở hình 3.32.

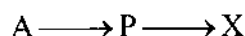
Từ đây ta thấy rằng, trong thiết bị đẩy lý tưởng hoặc thiết bị phản ứng gián đoạn, khi độ chuyển hoá tăng lên, phản ứng phụ không mong muốn bị đẩy lùi, do C_A giảm (chiều cong của hướng phản ứng hướng về phía P). Trong một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng hoặc trong một thiết bị phản ứng kiểu chéo dòng, nồng độ của cấu tử A được giữ thấp, cho nên phản ứng mong muốn có bậc 1 đối với A là thuận lợi. Với nồng độ của cấu tử A rất nhỏ (độ chuyển hoá A rất cao) trên thực tế người ta có thể thu được sản phẩm P tinh khiết; tất nhiên muốn vậy thể tích vùng phản ứng phải là hết sức lớn.



Hình 3.32. Hướng phản ứng trong điều kiện đẳng nhiệt đối với 2 phản ứng song song có bậc khác nhau.

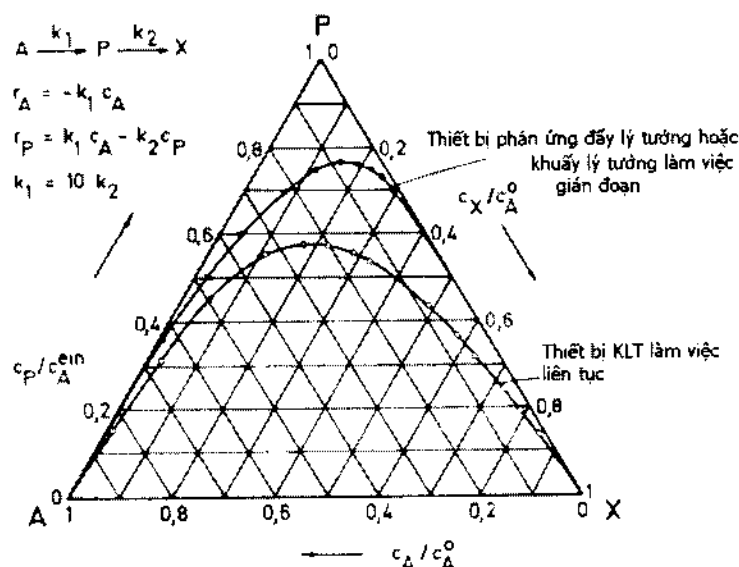
Trường hợp phản ứng mong muốn lại có bậc cao hơn đối với cấu tử A, hướng phản ứng sẽ cong theo hướng của góc X, và như vậy bắt buộc phải giữ nồng độ của cấu tử A ở mức cao nhất có thể trong toàn bộ không gian phản ứng. Trong trường hợp này nên tiến hành phản ứng trong một thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng hoặc trong một thiết bị phản ứng gián đoạn.

Với phản ứng nối tiếp chẳng hạn:



hướng phản ứng luôn luôn kết thúc tại sản phẩm cuối cùng X. Hiệu suất sản phẩm P cao nhất có thể phụ thuộc vào tỷ số của vận tốc hình thành và vận tốc tiêu hao sản phẩm P, ngoài ra còn phụ thuộc vào loại hình thiết bị phản ứng. Hướng phản ứng đối với phản ứng nối tiếp (cả hai phản ứng thành phần đều bậc nhất $k_1=10k_2$) khi quá trình tiến hành trong thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng (cũng như khi quá trình xảy ra trong thiết bị phản ứng gián đoạn) và trong thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng liên tục được trình bày trên hình 3.33.

Về những nét đặc biệt của phản ứng trùng hợp cũng như ảnh hưởng của loại hình thiết bị phản ứng, xin bạn đọc tìm ở chương 8 của giáo trình này.



Hình 3.33. Hướng phản ứng trong điều kiện đẳng nhiệt đối với phản ứng nối tiếp.

5.3. Các phương pháp nạp liệu khi tiến hành liên tục các hệ phản ứng phức tạp

Phân trên (5.1) ta đã so sánh việc tiến hành quá trình phản ứng phức tạp trong thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng và khuấy lý tưởng làm việc liên tục. Ở đó, đã cho thấy rằng với các phản ứng song song, với thời gian lưu như nhau, hiệu suất A_p trong thiết bị đẩy lý tưởng

cũng như trong thiết bị khuấy lý tưởng sẽ cao hơn nếu như thể tích phản ứng được phân chia ra thành một thiết bị kiểu khuấy và một thiết bị kiểu đẩy lý tưởng ghép vào nhau. Về phương diện kỹ thuật, ta đã có ví dụ trùng hợp khối polystyren (xem chương 9). Một khả năng khác, để có thể đạt được hiệu suất cao hơn với cùng một thời gian lưu là trộn một phần hỗn hợp phản ứng đi ra khỏi thiết bị kiểu ống (hoặc dãy thiết bị kiểu khuấy) với dòng vào. Ta xét trường hợp 2 phản ứng song song, đẳng tích:



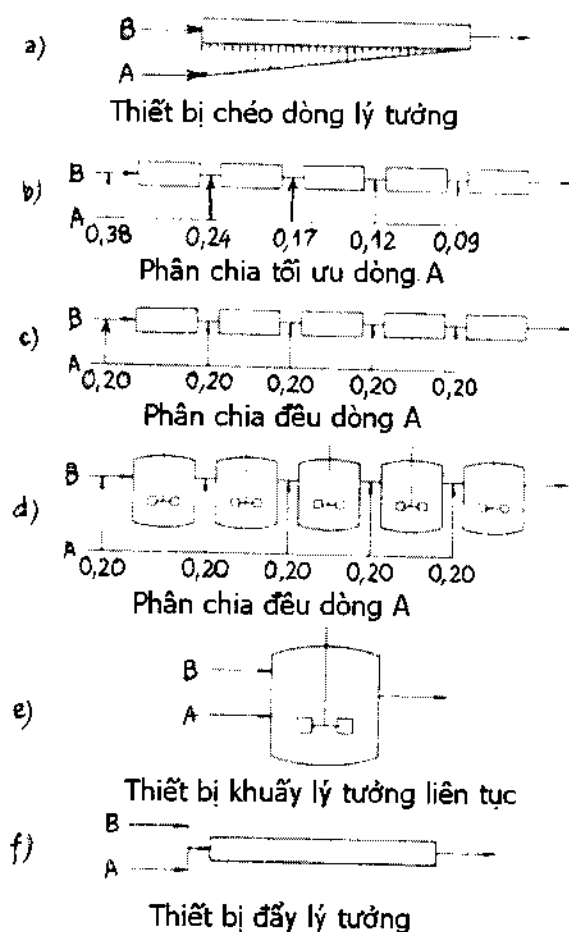
P chẳng hạn là sản phẩm mong muốn, X là sản phẩm phụ không mong muốn. Phản ứng phụ sẽ được đẩy lùi càng nhiều, khi nồng độ của A càng nhỏ, nghĩa là hiệu suất A_p sẽ càng cao, khi tỷ số C_B/C_A càng lớn trong toàn bộ không gian phản ứng. Trên đây cũng đã khẳng định, là nhờ nồng độ thấp khi độ chuyển hoá U_A cao lên, hiệu suất A_p trong thiết bị kiểu khuấy lý tưởng sẽ đạt cao hơn là trong thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng, tất nhiên là vận tốc phản ứng trong thiết bị kiểu khuấy lý tưởng lúc này là rất bé (độ chuyển hoá cao) cho nên thời gian lưu lại tăng lên đến vô hạn (hình 3.34e).

Hiệu suất A_p trong thiết bị kiểu khuấy lý tưởng sẽ còn cao lên nếu như ta nạp cấu tử A vào nhiều vị trí của hệ thống thiết bị phản ứng.

Hiệu suất P cao nhất sẽ đạt được trong thiết bị phản ứng “chéo dòng lý tưởng”, và được hiểu như là một thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng với một số lượng vô hạn các vị trí nạp liệu (A) dọc theo chiều dài của ống, sao cho nồng độ C_A bằng hằng dọc theo toàn bộ chiều dài thiết bị. Trên thực tế, điều đó gần như không thể thực tiễn hoá. Có thể chăng, là nạp tối ưu cấu tử A vào một số hữu hạn vị trí dọc theo hệ thống. Người ta cũng đã nghiên cứu với 5 vị trí nạp liệu A chéo dòng, dòng vào A được chia bằng nhau và nạp vào các vị trí này, cho thấy rằng hiệu suất trong trường hợp này chỉ giảm chút ít so với trường hợp phân chia và nạp tối ưu (hình 3.34. b, c).

Trên hình 3.34 d nạp cấu tử A thành 5 phần như nhau vào hệ thống 5 thiết bị khuấy lý tưởng ghép nối tiếp. So sánh các hệ thống thiết bị phản ứng khác nhau cho thấy rằng các hệ thống a, b, c và d với độ chuyển hoá như nhau $U_A = 0,95$ hiệu suất đối với P sẽ đạt được với thời gian lưu ngắn hơn so với trong thiết bị khuấy lý tưởng (e).

Trong một thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng (f) mặc dù với $U_A = 0,95$ chỉ cần thời gian lưu ngắn nhất nhưng mặt khác hiệu suất A_p lại cũng là thấp nhất. Cũng có thể giữ cho nồng độ của cấu tử A (C_A) thấp và không đổi trong tiến trình phản ứng, là dùng thiết bị phản ứng kiểu bán liên tục, trong đó cấu tử B ở trong thiết bị còn cấp A theo tiến trình của phản ứng.



$k_1 C_B^0 \tau$	A_p
39	0,855
25	0,830
25	0,827
34	0,818
70	0,780
4,1	0,595

Hình 3.34. Thời gian lưu không thứ nguyên $k_1 \cdot C_B^0 \cdot \tau$ và hiệu suất A_p đối với các hệ thống thiết bị phản ứng khác nhau phản ứng (3.262), (3.263), đẳng nhiệt, $k_1 = k_2$, $n_A^0 = n_B^0$, $U_A = 0,95$ với mọi hệ thống thiết bị.

VI. THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KIỂU KHUẤY LÝ TƯỢNG - BÁN LIÊN TỤC

6.1. Giới thiệu chung về thiết bị khuấy liên tục bán liên tục

Trong thực tế công nghiệp có nhiều quá trình chuyển hoá hoá học được tiến hành trong nhiều thiết bị kiểu khuấy, vừa có những đặc trưng của quá trình gián đoạn, mặt khác trong quá trình chuyển hoá lại có một phần nào đó được cung cấp vào thiết bị hoặc tháo ra khỏi thiết bị. Đó là các thiết bị phản ứng bán liên tục.

Phần lớn các thiết bị bán liên tục như vậy, cũng thường có cấu trúc dòng kiểu khuấy nên chúng ta chỉ xét các bài toán cân bằng cho các thiết bị kiểu khuấy, bán liên tục.

Các thiết bị bán liên tục này trong suốt thời gian chuyển hoá sẽ không bao giờ đạt trạng thái ổn định, mà dường như trạng thái bắt đầu hoặc tương tự như trạng thái chuyển đổi từ trạng thái ổn định này đến trạng thái ổn định khác và cân bằng chất của chúng là cân bằng chất của trạng thái không ổn định, nhưng ở đây cần phải chú ý là, thể tích của khối phản ứng V_R luôn thay đổi do việc đưa thêm cấu tử nào đó vào hoặc tháo bớt khối phản ứng ra khỏi thiết bị.

Cân bằng chất do đó là:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(V_R \cdot C_i)}{dt} = C_i^o \cdot \dot{V}^o - C_i^E \cdot \dot{V}^E + V_R \sum v_{ij} \cdot r_j \quad (3.264)$$

Tất nhiên trong phương trình (3.264) sẽ không có số hạng $C_i^o \cdot \dot{V}^o$ hoặc $C_i^E \cdot \dot{V}^E$ khi không có cấu tử thứ i nào đó được đưa vào hoặc lấy ra khỏi thiết bị.

Nghiệm của hệ (3.264) chỉ có thể trong một số trường hợp đặc biệt. Mặt khác, dạng đơn giản sau đây của cân bằng lại thường được sử dụng:

Sự thay đổi khối lượng của khối phản ứng trong thiết bị phản ứng được tính như sau:

$$\frac{dm_R}{dt} = \frac{d(V_R \cdot \rho)}{dt} = \rho^o \cdot \dot{V}^o - \rho^E \cdot \dot{V}^E \quad (3.265)$$

Cân bằng nhiệt cũng tương tự như đối với thiết bị kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục, có điều ở đây thể tích của khối phản ứng không phải là hằng số:

$$\begin{aligned} \frac{d(V_R \cdot \rho \cdot C_p \cdot T)}{dt} &= \frac{d(m_R \cdot C_p \cdot T)}{dt} \\ &= (\rho \cdot C_p \cdot T \cdot \dot{V})^o - (\rho \cdot C_p \cdot T \cdot \dot{V})^E + k_w \cdot F_w (T_w - T) + V_R \cdot \sum_j r_j (-\Delta_R \cdot H_j) \end{aligned} \quad (3.266)$$

6.2. Ví dụ

Ví dụ 3.11:

Người ta tổng hợp etyl acetat (như ở ví dụ trước) trong một thiết bị phản ứng kiểu khuấy, có điều ở đây một phần sản phẩm được lấy ra nhằm làm tăng vận tốc của phản ứng thuận nghịch này. Ở nhiệt độ phản ứng, một phần hỗn hợp phản ứng sẽ bốc hơi, qua một tháp chưng và đỉnh tháp thu được một hỗn hợp đẳng phí với thành phần như sau (tính theo kmol/m³).

$$C_A^E = 0; C_B^E = 1,86; C_C^E = 9,58; C_D^E = 5,1$$

Lượng chất lỏng trong tháp chưng so với khối lượng hỗn hợp phản ứng là rất nhỏ, không đáng kể. Khối lượng riêng của hỗn hợp đẳng phí và của khối phản ứng xem như bằng nhau $\rho = \rho^E = 1020 \text{ kg/m}^3$. Sản phẩm phản ứng sẽ bắt đầu lấy ra khi nồng độ ester C_C trong khối phản ứng đạt $0,232 \text{ kmol/m}^3$ và vận tốc bốc hơi cũng phải điều chỉnh sao cho nồng độ ester luôn còn lại là $0,232 \text{ kmol/m}^3$. Lượng sản xuất trong thiết bị bán liên tục sẽ tăng lên như thế nào khi thời gian phản ứng cũng là 2h như ở thiết bị phản ứng gián đoạn đã trình bày trong ví dụ trước?

GIẢI:

Để đạt được nồng độ ester $C_C = 0,232 \text{ kmol/m}^3$, rõ ràng thiết bị làm việc theo chế độ gián đoạn. Nồng độ đó của cấu tử ester, tương ứng với độ chuyển hoá

$$U_A = \frac{|v_A|}{v_C} \cdot \frac{C_C - C_C^0}{C_A^0} = 0,0594$$

Tương ứng ta tính được:

$$C_A = C_A^0 (1 - U_A) = 3,68$$

$$C_B = C_B^0 - C_A^0 \cdot U_A = 9,47$$

$$C_C = C_B^0 \cdot U_A = 0,232$$

$$C_D = C_D^0 + C_B^0 \cdot U_A = 17,8$$

và thời gian phản ứng là t_R (tính theo công thức 3.63), là: $t_R = 690 \text{ s}$, cũng có nghĩa là sau 690 s ta bắt đầu lấy sản phẩm bằng cách bốc hơi, tức là từ thời điểm này thiết bị làm việc theo chế độ “bán liên tục”.

Theo các phương trình (3.264) và (3.265) ta có các cân bằng chất sau đây:

Cân bằng khối lượng tổng cộng: $\rho \frac{dV_R}{dt} = -\rho^E \cdot \dot{V}^E = -\rho \cdot \dot{V}^E \quad (a)$

Cân bằng axit acetic: $\frac{d(V_R \cdot C_A)}{dt} = -V_R |r_A| \quad (b)$

Cân bằng rượu: $\frac{d(V_R \cdot C_B)}{dt} = -C_B^E \cdot \dot{V}^E - V_R |r_B| \quad (c)$

Cân bằng ester: $C_C \cdot \frac{dV_R}{dt} = -C_C^E \cdot \dot{V}^E - V_R |r_C| \quad (d)$

Cân bằng nước: $\frac{d(V_R \cdot C_D)}{dt} = -C_D^E \cdot \dot{V}^E - V_R |r_D| \quad (e)$

Theo sơ đồ phản ứng hoá học (hệ chỉ có một phản ứng), phải có $|r_A| = |r_B| = |r_C| = |r_D|$, mặt khác theo đầu bài, đã có ρ, C_C, C_B^E, C_C^E và C_D^E không đổi, cho nên từ phương trình (a) và (d) ta có:

$$\frac{dV_R}{dt} = \frac{V_R |r_A|}{C_C - C_C^E} \quad (f)$$

Tương tự như vậy, thông qua việc kết hợp các phương trình (b), (c) và (e) với (a) và (f) ta có:

$$\frac{dC_A}{dt} = -|r_A| \left[1 + \frac{C_A}{C_C - C_C^E} \right] \quad (g)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -|r_A| \left[1 + \frac{C_B - C_B^E}{C_C - C_C^E} \right] \quad (h)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = -|r_A| \left[1 - \frac{C_D - C_D^E}{C_C - C_C^E} \right] \quad (i)$$

Trong các phương trình (f), (g), (h) và (i), các đại lượng V_R, C_A, C_B, C_D và do đó $|r_A|$ phụ thuộc vào thời gian và vì thế các phương trình này chỉ có thể giải bằng phương pháp sai phân như đã trình bày trong ví dụ ở phần trước (ví dụ 3.5)

Trước hết người ta viết các phương trình (f) – (i) ở dạng sai phân với một khoảng thời gian Δt_1 có thể 1310 s. Bằng các trị số của các nồng độ ban đầu $C_A = (C_A)^0, C_B = (C_B)^0, C_C = (C_C)^0$ và $(C_D) = (C_D)^0$ người ta tính $(|r_A|)_1^0$ cho điểm bắt đầu khoảng thứ nhất. Chỉ số phía dưới chỉ thứ tự khoảng thời gian, chỉ số phía trên chỉ điểm bắt đầu (0) hay cuối (1) của khoảng này.

$$\begin{aligned} (|r_A|)_1^0 &= k_1 \left[(C_A)_1^0 (C_B)_1^0 - \frac{(C_C)_1^0 (C_D)_1^0}{K_C} \right] = 7,93 \cdot 10^{-6} \left(3,68 \cdot 9,97 - \frac{0,232 \cdot 17,8}{2,13} \right) \\ &= 2,797 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \end{aligned}$$

Với giá trị này của $(|r_A|)_1^0$, người ta tính được giá trị gần đúng thứ nhất của $(\Delta C_A)_1, (\Delta C_B)_1, (\Delta C_C)_1$ và $(\Delta C_K)_1$ trong khoảng thời gian thứ nhất:

$$\begin{aligned} (\Delta C_A)_1 &= -(|r_A|)_1^0 \cdot \left[1 + \frac{(C_A)_1^0}{(C_C)_1^0 - C_C^E} \right] \cdot \Delta t_1 = -2,797 \cdot 10^{-4} \left[1 + \frac{3,68}{0,232 - 9,58} \right] \cdot 1310 \\ &= -0,22 \text{ kmol/m}^3 \end{aligned}$$

Tương tự như vậy, tính được:

$$(\Delta C_B)_I = -0,05 \text{ kmol/m}^3; (\Delta C_D)_I = +0,86 \text{ kmol/m}^3 \text{ và } (\Delta V_R)_I = -2,04 \text{ m}^3$$

Như vậy, có thể tính được $(C_A)_I; (C_B)_I; (C_C)_I; (C_D)_I$ và $(V_R)_I$; cuối khoảng thời gian thứ nhất. Cụ thể có:

$$(\Delta C_A)_I = -0,219 \text{ kmol/m}^3$$

$$(\Delta C_B)_I = -0,048 \text{ kmol/m}^3$$

$$(\Delta C_D)_I = +0,851 \text{ kmol/m}^3$$

$$(\Delta V_R)_I = -1,97 \text{ m}^3 \text{ và như vậy:}$$

$$(C_A)_I = 3,46 \text{ kmol/m}^3$$

$$(C_B)_I = 9,92 \text{ kmol/m}^3$$

$$(C_D)_I = 18,65 \text{ kmol/m}^3$$

$$(V_R)_I = 50,03 \text{ m}^3$$

Các giá trị này và những giá trị tương ứng tại điểm bắt đầu của khoảng thứ nhất được sử dụng để tính giá trị trung bình trong khoảng thứ nhất đó. Các vế phải của các phương trình (f) – (i). Như vậy sẽ tính được các trị số tốt hơn của các đại lượng $(\Delta C_A)_I$, $(\Delta C_B)_I$, $(\Delta C_D)_I$, và $(\Delta V_R)_I$ và được:

$$(\Delta C_A)_I = -0,219 \text{ kmol/m}^3$$

$$(\Delta C_B)_I = -0,048 \text{ kmol/m}^3$$

$$(\Delta C_D)_I = +0,851 \text{ kmol/m}^3$$

$$(\Delta V_R)_I = -1,97 \text{ m}^3 \text{ và như vậy:}$$

$$(C_A)_I = 3,46 \text{ kmol/m}^3$$

$$(C_B)_I = 9,92 \text{ kmol/m}^3$$

$$(C_D)_I = 18,65 \text{ kmol/m}^3$$

$$(V_R)_I = 50,03 \text{ m}^3$$

Những giá trị này sai khác rất ít với những giá trị đã tính được trước đó, ta chuyển sang bước tiếp theo (khoảng thời gian thứ hai). Kết quả tính toán cho các khoảng thời gian tiếp theo (như các bước đã tiến hành với khoảng thời gian thứ nhất ở trên) ghi vào bảng sau:

t [s]	0	690	2000	4000	7200
C _A [kmol/m ³]	3,91	3,68	3,46	3,17	2,68
C _B [kmol/m ³]	10,20	9,97	9,92	9,83	9,76
C _C [kmol/m ³]	0	0,232	0,232	0,232	0,232
C _D [kmol/m ³]	17,6	17,80	18,65	19,90	21,60
V _R [m ³]	52,0	52,0	50,0	47,2	44,2

Độ chuyển hoá của cấu tử axit acetic (A) sau 2h phản ứng, đạt được:

$$U_A = \frac{C_A^0 \cdot V_R^0 - C_A \cdot V_R}{C_A^0 \cdot V_R^0} = \frac{3,91 \cdot 52 - 2,68 \cdot 44,2}{3,91 \cdot 52} = 0,417$$

Như vậy sau 2 giờ phản ứng, sản xuất được 1 khối lượng ethyl acetat là:

$$n_C = \frac{v_C}{|v_A|} \cdot n_A^0 \cdot U_A = \frac{v_C}{|v_A|} \cdot C_A^0 \cdot V_R^0 \cdot U_A = 3,91 \cdot 52 \cdot 0,417 = 84,78 \text{ kmol}$$

Trong khi như ở ví dụ ở phần trên đã trình bày, với một thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn có thể tích như vậy (52 m³) chỉ sản xuất được 71,16 kmol etyl acetat.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. M. Smith: Chemical Engineering Kinetics
New York: McGraw – Hill Book Company 1981.
2. E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig
Technische Chemie
Springer – Verlag Berlin . Heidelberg 1995
3. O. Levenspiel
Chemical Reaction Engineering
John Wiley & Sons, Inc. NY. 1999
4. Hiroo Tominaga, Masakazu Tamaki
Chemical Reaction and Reactor design
John Wiley & Sons Chichester, NY. Weinheim 1997
5. D. A. Frank – Kamenskij
Mass – i Teploperedatcha v Chimitsheskoi Kinetike
Moscow – Chimija 1969 (Russ.)
6. G. F. Froment, K. B. Bischoff
Chemical Reactor Analysis and Design
John Wiley & Sons N.Y. Chichester. Brisbane. Toronto. Singapore 1990
7. P. Trambouze, H. van Landeghem, J. P. Wauquier
Chemical Reactor
Gulf publishing Company. Book division Houston. London. Paris. Tokyo
1998.

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
Bài mở đầu: Các khái niệm cơ bản về thiết bị phản ứng hoá học	5
I. Nhiệm vụ của lĩnh vực học thuật “Thiết bị phản ứng trong công nghiệp hóa học” ..	5
II. Phân loại các hệ phản ứng hoá học	6
Chương 1.	
Quan điểm kinh tế trong tiến hành các quá trình công nghệ hoá học	9
I. Khái niệm chung	9
II. Tối ưu hoá giá thành sản xuất của một giai đoạn công nghệ khi các loại hình giá thành riêng phụ thuộc khác nhau vào các biến công nghệ	11
III. Ảnh hưởng của các thông số công nghệ lên giá thành sản phẩm	14
3.1. Các khái niệm cơ bản của quá trình phản ứng hoá học	14
3.2. Độ chuyển hoá - một biến công nghệ ảnh hưởng lên giá thành sản phẩm	21
3.3. Thay đổi các thông số công nghệ bằng chia thiết bị phản ứng làm nhiều bậc nối tiếp nhau.....	23
3.4. Nhiệt độ, biến công nghệ quan trọng trong tối ưu quá trình sản xuất công nghệ hoá học	24
3.5. Áp suất chung của phản ứng: một biến công nghệ trong bài toán tối ưu kinh tế.....	28
3.6. Vận tốc thể tích, một biến công nghệ ảnh hưởng lên giá thành sản xuất	29
IV. Các loại thiết bị phản ứng trong công nghiệp hoá học	32
4.1. Các phương thức tiến hành quá trình phản ứng	32
4.1.1. Thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn.....	32
4.1.2. Thiết bị làm việc liên tục	33
4.1.3. Thiết bị làm việc bán liên tục:	34
4.2. Phân bố nồng độ các chất phản ứng trong các loại thiết bị phản ứng đồng thể	35
4.2.1. Các thiết bị phản ứng cơ sở.....	35
4.2.2. Tiến hành quá trình phản ứng trong tác hệ thống thiết bị phản ứng phức hợp.....	37
4.2.3. Phân bố nồng độ trong thiết bị phản ứng đồng thể, bán liên tục	38
4.3. Điều khiển các dòng chất ở các thiết bị phản ứng dị thể.....	40
4.3.1. Trường hợp chỉ có một pha chuyển động	40
4.3.2. Quá trình xuôi dòng (thuận) hay ngược dòng ở những thiết bị phản ứng dị thể, liên tục	41
4.4. Các thiết bị phản ứng trong thực tế kỹ thuật.....	42
4.5. Điều khiển nhiệt độ trong các thiết bị phản ứng:	45
4.5.1. Thiết bị phản ứng đoạn nhiệt	46
4.5.2. Điều khiển nhiệt độ trong thiết bị phản ứng, thông qua trao đổi nhiệt gián tiếp	47
4.5.3. Điều khiển nhiệt độ các thiết bị xúc tác dị thể	50

Chương 2.

Cơ sở hoá lý của các quá trình & thiết bị Phản ứng hoá học	53
I. Bài toán tỷ lượng hoá học	53
1.1. Quan hệ giữa độ chuyển hoá của phản ứng hoá học và thành phần khối phản ứng	53
1.2. Cơ sở và mục đích của tính toán của tỷ lượng hóa học:	56
1.3. Xác định các cấu tử chìa khoá	58
1.4. Xác định các phản ứng khoá	61
1.4.1 Xác định các phản ứng chìa khoá từ một hệ phương trình phản ứng đã cho	61
1.4.2. Xác định các phản ứng chìa khoá trên cơ sở ma trận “nguyên tố - cấu tử” B	62
1.5. Độ tiến triển của phản ứng hoá học	67
1.6. Tỷ lượng hoá học và động hoá học	70
II. Nhiệt động học các phản ứng hoá học	72
2.1. Enthalpie của phản ứng hoá học (nhiệt phản ứng)	72
2.1.1. Nhiệt sinh	73
2.1.2. Nhiệt cháy	75
2.1.3. Tính toán Enthalpie phản ứng	76
2.2. Cân bằng hoá học và tính toán hệ số cân bằng hoá học	79
2.2.1. Enthalpie tự do và Enthalpie tự do phân tử riêng phần	79
2.2.2. Hằng số cân bằng	82
2.2.3. Tính toán hằng số cân bằng	85
2.2.3. Phương trình trạng thái của các khí thực	89
2.2.4. Tính toán hệ số Fugac	91
2.2.5. Tính toán độ chuyển hoá cân bằng	95
2.2.5.1. Ảnh hưởng của áp suất lên thành phần của hỗn hợp ở trạng thái cân bằng	97
2.2.5.2. Tính toán cân bằng hoá học của hệ phức tạp	98
2.3. Cân bằng trong hệ dị thể	100
2.4. Ảnh hưởng của áp suất lên Enthalpie phản ứng	102
III. Động học các phản ứng hoá học, cơ sở của tính toán kỹ thuật phản ứng	105
3.1. Mở đầu	105
3.2. Phương trình động học, bậc phản ứng của những phản ứng đồng thể	104
3.3. Động học của các phản ứng phức tạp:	113
3.4. Phương pháp thực nghiệm xác định phương trình động học của phản ứng hoá học	115
3.4.1. Xác định bậc phản ứng và hằng số vận tốc phản ứng	116
3.4.2. Xác định năng lượng hoạt hoá và yếu tố va chạm k_0	119
3.4.3. Phương pháp qui hoạch thực nghiệm và thống kê	124
Chương 3.	
Cấu trúc dòng và tính toán các thiết bị phản ứng cho các hệ đồng thể	127
I. Phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt tổng quát của hệ phản ứng hoá học đồng thể	127
1.1. Khái niệm chung	127
1.2. Cân bằng chất.	128

1.2.1. Vận tải chất thông qua dòng chảy (vận tải đối lưu).....	129
1.2.2. Vận tải chất thông qua khuếch tán (dòng dẫn).....	130
1.2.3. Phương trình vi phân cân bằng chất cho hệ đồng thể (1 pha).....	130
2.2. Phương trình cân bằng nhiệt.....	131
II. Tính toán các thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn.....	134
2.1. Khái niệm.....	134
2.2. Cân bằng chất và cân bằng nhiệt cho thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn.....	135
2.2.1. Cân bằng chất.....	135
2.2.2. Cân bằng nhiệt.....	137
2.3. Tính thể tích phản ứng của một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn.....	138
2.4. Tính toán thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn đẳng nhiệt.....	139
2.5. Tính toán thiết bị khuấy lý tưởng, đẳng nhiệt, gián đoạn khi xảy ra một hệ phản ứng phức tạp.....	145
2.5.1 Phản ứng thuận nghịch.....	145
2.5.2 Phản ứng song song.....	147
2.5.3. Phản ứng nối tiếp (phản ứng từng bậc).....	148
2.5.4. Hiệu suất và độ lựa chọn khi xảy ra một hệ phản ứng phức tạp.....	150
2.6. Tính toán thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn không đẳng nhiệt.....	152
2.6.1. Quá trình phản ứng đoạn nhiệt.....	152
2.6.2. Quá trình phản ứng đa nhiệt.....	154
2.6.3. Khống chế tối ưu nhiệt độ của quá trình.....	155
2.6.4. Lựa chọn độ chuyển hoá tối ưu.....	157
III. Thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng.....	159
3.1. Khái niệm chung.....	159
3.2. Cân bằng chất cân bằng nhiệt cho thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng.....	160
3.2.1. Cân bằng chất.....	160
3.2.2. Cân bằng nhiệt.....	161
3.2.3. Tính toán thiết bị đẩy lý tưởng đẳng nhiệt.....	163
3.2.4. Tính toán thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng không đẳng nhiệt.....	169
3.2.4.1. Tính toán thiết bị ở chế độ đoạn nhiệt.....	169
3.2.4.2. Tính toán thiết bị ở chế độ đa nhiệt.....	171
3.2.4.3 Các thiết bị phản ứng hoạt động theo phương thức "tự động" nhiệt.....	180
3.2.4.3.1. Thiết bị đẩy lý tưởng, đoạn nhiệt, trao đổi nhiệt bên ngoài giữa dòng vào và dòng ra.....	181
3.2.4.3.2. Thiết bị kiểu ống chùm, trao đổi nhiệt bên trong giữa hỗn hợp phản ứng và dòng tác nhân phản ứng đi vào.....	182
IV. Tính toán thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng, làm việc liên tục.....	186
4.1. Cân bằng chất của các thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng làm việc liên tục.....	186
4.2. Ghép nối các thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng.....	193
4.2.1. Phương pháp đại số tính toán thiết bị khuấy lý tưởng.....	195
4.2.2. Phương pháp đồ thị tính toán hệ thống thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng.....	200
4.3. Cân bằng nhiệt thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng liên tục.....	205

4.4. Tính toán một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục khi xảy ra một hệ phản ứng phức tạp.....	207
4.5. Tính ổn định của các thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng, làm việc liên tục.....	211
4.5.1. Thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục đoạn nhiệt	211
4.5.2. Thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng , làm việc liên tục có làm nguội	217
4.6. Những sai lệch của các thiết bị kiểu khuấy làm việc liên tục trong thực tế so với các thiết bị lý tưởng	226
V. Xem xét so sánh thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng, khuấy lý tưởng làm việc liên tục và dãy thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục.	226
5.1. Các chỉ tiêu để lựa chọn kiểu thiết bị phản ứng khi tiến hành hệ phản ứng đơn giản hoặc phản ứng phức tạp.	226
5.2. Hướng phản ứng ở những hệ phản ứng phức tạp.	232
5.3. Các phương pháp nạp liệu khi tiến hành liên tục các hệ phản ứng phức tạp.	234
VI. Thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng - bán liên tục.....	236
6.1. Giới thiệu chung về thiết bị khuấy liên tục bán liên tục.....	236
6.2. Ví dụ.....	237
Tài liệu tham khảo.....	242

THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG CÔNG NGHIỆP HOÁ HỌC (NGHIÊN CỨU, TÍNH TOÁN VÀ THIẾT KẾ)

TẬP 1

Tác giả: PGS., TS. MAI XUÂN KỲ

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Biên tập và sửa bài:

Trình bày bìa:

PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI

ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

QUANG NGỌC

TRIỆU THẾ HÙNG

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo - Hà Nội**

In 800 cuốn, khổ 19 x 27, tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc.

Quyết định xuất bản số: 136-2006/CXB/100.1-06/KHKT-7/9/2006.

In xong và nộp lưu chiểu quý IV năm 2006.

206335



Giá: 48.000đ