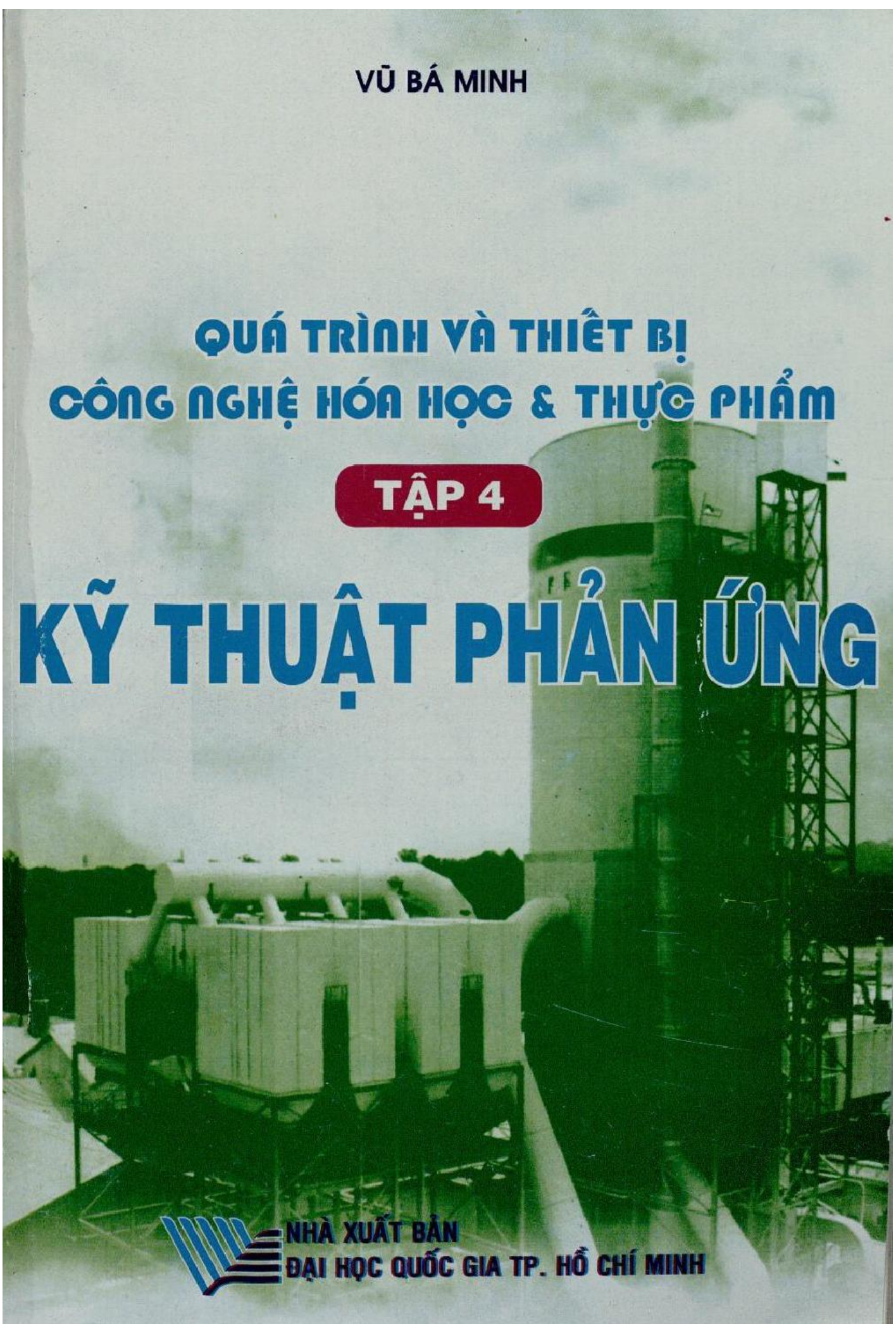
VŨ BÁ MINH

QUÁ TRÌNH VÀ THIẾT BỊ CÔNG NGHỆ HÓA HỌC & THỰC PHẨM

TẬP 4

KỸ THUẬT PHẢN ỨNG



NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

Vũ Bá Minh

QUÁ TRÌNH VÀ THIẾT BỊ
CÔNG NGHỆ HÓA HỌC VÀ THỰC PHẨM

TẬP 4

KỸ THUẬT PHẢN ỨNG

(Tái bản lần thứ tư)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA
TP HỒ CHÍ MINH - 2013

MỤC LỤC

Lời nói đầu 7

Chương 1

KHÁI NIỆM MỞ ĐẦU 9

1.1 Động hóa học 10

1.2 Nhiệt động lực học 12

1.3 Phân loại phản ứng 19

1.4 Định nghĩa vận tốc phản ứng 19

1.5 Phân loại thiết bị phản ứng 24

Bài tập chương 1 26

Chương 2

XỬ LÝ DỮ KIỆN ĐỘNG HỌC 31

2.1 Thiết bị phản ứng gián đoạn có thể tích không đổi 32

2.2 Bình phản ứng gián đoạn có thể tích thay đổi 48

2.3 Nhiệt độ và vận tốc phản ứng 51

Bài tập chương 2 57

Chương 3

PHƯƠNG TRÌNH THIẾT KẾ 59

3.1 Cân bằng vật chất và năng lượng tổng quát 60

3.2 Thiết bị phản ứng khuấy trộn lý tưởng 61

3.3 Thiết bị phản ứng dạng ống 78

Bài tập chương 3 87

Chương 4

ÁP DỤNG PHƯƠNG TRÌNH THIẾT KẾ 91

4.1 So sánh kích thước thiết bị phản ứng đơn 91

4.2 Hệ nhiều bình phản ứng 101

4.3 Thiết kế cho phản ứng đa hợp 107

Bài tập chương 4 127

Chương 5

HIỆU ỨNG NHIỆT ĐỘ 130

5.1 Khái niệm về hiệu ứng nhiệt độ 130
5.2 Bình khuấy trộn lý tưởng hoạt động ổn định 131
5.3 Bình khuấy trộn lý tưởng hoạt động gián đoạn 138
5.4 Bình khuấy trộn lý tưởng hoạt động bán liên tục 139
5.5 Thiết bị phản ứng dạng ống 143
5.6 Khoảng nhiệt độ tối ưu 143
Bài tập chương 5 162

Chương 6

DÒNG CHẢY THỰC 166

6.1 Khái niệm về khuấy trộn và mô hình 167
6.2 Sự phân bố thời gian lưu của lưu chất trong bình 168
6.3 Các phương pháp thực nghiệm 169
6.4 Sử dụng các thông tin phân phối thời gian lưu 172
6.5 Xác định độ chuyển hóa trực tiếp từ thực nghiệm 175
6.6 Mô hình cho dòng chảy thực 178
6.7 Kết luận 200
Bài tập chương 6 201

Chương 7

ĐẠI CƯƠNG VỀ THIẾT KẾ HỆ PHẢN ỨNG DỊ THỂ 203

7.1 Phân loại hệ phản ứng dị thể 203
7.2 Phương trình vận tốc cho phản ứng dị thể 204
7.3 Các mô hình tiếp xúc pha 209
Bài tập chương 7 209

Chương 8

PHẢN ỨNG RẮN - LƯU CHẤT KHÔNG XÚC TÁC 210

8.1 Các khái niệm về thiết kế 212
8.2 Mô hình phản ứng 213
8.3 Vận tốc phản ứng theo mô hình lõi chưa chuyển hóa 214
8.4 Vận tốc phản ứng với hạt cầu co rút 222

8.5 Xác định trở lực kiểm soát vận tốc 224
8.6 Áp dụng vào thiết kế 230
Bài tập chương 8 247

Chương 9
PHẢN ỨNG LƯU CHẤT - LƯU CHẤT 250
9.1 Phương trình vận tốc 251
9.2 Áp dụng vào thiết kế 267
Bài tập chương 9 290

Chương 10
PHẢN ỨNG XÚC TÁC CHẤT RẮN 294
10.1 Khái niệm 294
10.2 Hấp phụ trên bề mặt chất rắn 297
10.3 Phương trình vận tốc 298
10.4 Phương pháp thực nghiệm để xác định vận tốc phản ứng 314
10.5 Phân phối sản phẩm trong phản ứng đa hợp 322
10.6 Áp dụng vào thiết kế 334
Bài tập chương 10 347

Chương 11
PHẢN ỨNG SINH HỌC 349
11.1 Quá trình lên men enzym 350
11.2 Quá trình men bằng vi sinh 358
11.3 Quá trình lên men vi sinh do cơ chất kiểm soát 363
11.4 Lên men vi sinh do sản phẩm kiểm soát 372
Bài tập chương 11 378

Tài liệu tham khảo 380

Lời nói đầu

KỸ THUẬT PHẢN ỨNG *là tập thứ tư trong bộ sách QUÁ TRÌNH VÀ THIẾT BỊ CÔNG NGHỆ HÓA HỌC VÀ THỰC PHẨM do các cán bộ giảng dạy Bộ môn Máy và Thiết bị Khoa Công nghệ hóa học và Dầu khí Trường Đại học Bách khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh biên soạn.*

Nội dung cuốn sách được biên soạn dựa theo đề cương chương trình môn Kỹ thuật phản ứng đồng thể và kỹ thuật phản ứng dị thể của Khoa Công nghệ hóa học và Dầu khí Trường Đại học Bách Khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.

Cuốn sách tập trung trình bày những vấn đề cơ bản về quá trình và thiết bị phản ứng cả đồng thể lẫn dị thể, giới thiệu một số phương pháp thiết thực để tính toán và thiết kế thiết bị phản ứng, có nhiều ví dụ minh họa. Ngoài việc dùng làm tài liệu giảng dạy và học tập của sinh viên Trường Đại học Bách khoa và các trường đại học, cao đẳng khác có đào tạo ngành Hóa – Thực phẩm, cuốn sách này còn là tài liệu tham khảo cho các cán bộ kỹ thuật có liên quan đến lĩnh vực này.

Đây là cuốn sách được in và tái bản có sửa chữa nhiều lần. Tuy nhiên tác giả vẫn rất mong nhận được nhiều ý kiến đóng góp của bạn đọc.

Địa chỉ liên hệ:. Bộ môn Máy và Thiết bị Khoa Công nghệ hóa học và Dầu khí Trường Đại học Bách khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh ĐT: (08)8650484; (08) 8647256 – 5680.

Tác giả

Vũ Bá Minh

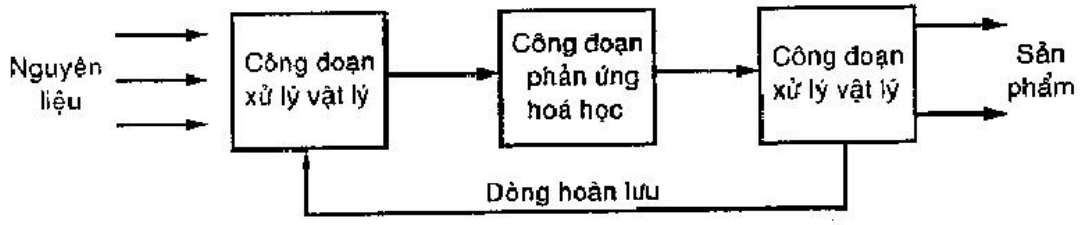
Chương 1

KHÁI NIỆM MỞ ĐẦU

Mỗi một qui trình công nghệ hóa học được thiết kế nhằm để sản xuất một cách kinh tế một sản phẩm mong muốn từ các nguồn nguyên liệu khác nhau qua một số công đoạn xử lý nối tiếp nhau. Hình 1.1 cho thấy một trường hợp tổng quát.

- Nguyên liệu trải qua một số công đoạn xử lý vật lý để tạo thành dạng thích hợp cho công đoạn phản ứng hóa học.

- Sản phẩm của công đoạn hóa học sẽ trải qua các công đoạn xử lý vật lý tiếp theo (phân tách, tinh chế...) để đạt được sản phẩm cuối cùng theo những tiêu chuẩn mong muốn.



Hình 1.1: Qui trình công nghệ hóa học tổng quát

Trong cuốn sách này ta chỉ quan tâm đến công đoạn phản ứng hóa học.

Thiết kế thiết bị phản ứng không phải là công việc theo một khuôn mẫu có sẵn, mà thường là có thể gồm nhiều bản thiết kế khác nhau cho một qui trình. Thiết kế tối ưu phải dựa trên tính kinh tế của toàn bộ qui trình chứ không phải chỉ dựa trên một thiết bị phản ứng.

Để thiết kế một thiết bị phản ứng ta phải có kiến thức và số liệu thuộc nhiều lĩnh vực khác nhau như: nhiệt động lực học; động hóa học; cơ học lưu chất; truyền nhiệt; truyền khối; kinh tế. Kỹ thuật phản ứng hóa học là sự tổng hợp các yếu tố thuộc các lĩnh vực trên nhằm mục đích thiết kế đúng đắn một thiết bị phản ứng.

Trong việc thiết kế thiết bị phản ứng, hai câu hỏi sau phải được trả lời:

1- Ta muốn phản ứng nào xảy ra?

2- Tốc độ của phản ứng đó như thế nào?

Câu hỏi 1 liên quan đến nhiệt động lực học, câu hỏi 2 liên quan đến các quá trình vận tốc như động hóa học, truyền nhiệt, truyền khối.... Để liên kết chúng lại với nhau và xác định xem chúng có quan hệ tương hỗ như thế nào là một bài toán cực kỳ khó. Tuy nhiên, ta sẽ bắt đầu công việc bằng những trường hợp đơn giản nhất và sau đó lần lượt xem xét các yếu tố bổ sung cho đến khi đạt được một lời giải hoàn chỉnh cho bài toán. Sau đây ta sẽ xem xét vắn tắt hai lĩnh vực liên quan là động hóa học và nhiệt động lực học.

1.1 ĐỘNG HÓA HỌC

Động hóa học là môn học nghiên cứu tốc độ phản ứng hóa học và cơ chế mà theo đó một phản ứng hóa học sẽ xảy ra.

Trong việc thiết kế thiết bị phản ứng ta cần phải biết đến phương trình vận tốc phản ứng thích hợp. Cơ chế phản ứng chỉ cần thiết khi ta suy diễn các số liệu vận tốc vượt quá các thí nghiệm ban đầu, và trong việc khái quát hóa động học phản ứng.

Sau đây là tóm tắt một số khái niệm liên quan.

1- Phản ứng đơn và phản ứng đa hợp

Phản ứng đơn là phản ứng chỉ cần một phương trình lượng hóa học và một phương trình vận tốc để biểu diễn quá trình phản ứng.

Phản ứng đa hợp là phản ứng phải cần hơn một phương trình lượng hóa học và phương trình vận tốc để biểu diễn quá trình phản ứng. Phản ứng đa hợp chia ra làm:

Phản ứng nối tiếp $A \longrightarrow R \longrightarrow S$

Phản ứng song song $A \longrightarrow R;$ $A \longrightarrow S$

Phản ứng hỗn hợp $A + B \longrightarrow R;$ $R + B \longrightarrow S$

2- Phản ứng sơ đẳng và phản ứng không sơ đẳng

Xét một phản ứng đơn có phương trình lượng hóa học:

$$A + B \longrightarrow R$$

Phản ứng sơ đẳng là phản ứng xảy ra trong một giai đoạn theo thuyết va chạm và phương trình vận tốc được suy ra từ phương trình lượng hóa học:

$$(-r_A) = kC_AC_B$$

Ngược lại, khi không có sự liên hệ giữa phương trình lượng hóa học và phương trình vận tốc ta gọi là phản ứng không sơ đẳng. Ví dụ phản ứng giữa hydrogen và brom:

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

có phương trình vận tốc là $(r_{HBr}) = \dfrac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{K_2 + C_{HBr}/C_{HBr_2}}$

3. Cân bằng cho phản ứng thuận nghịch sơ đẳng

Xét phản ứng thuận nghịch sơ đẳng: $A + B \Leftrightarrow R + S \quad K_c, K$

Vận tốc phản ứng thuận: $(r_R)_{th} = k_1 C_A C_B$

Vận tốc phản ứng nghịch: $(r_R)_{ng} = -k_2 C_R C_S$

Ở điều kiện cân bằng không có sự thành lập R:

$$(r_R)_{th} + (r_R)_{ng} = 0, \text{ hay } \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R.C_S}{C_A.C_B} \qquad (1.1)$$

vì K_C được định nghĩa là $K_C = \dfrac{C_R.C_S}{C_A.C_B}$

nên
$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{C_R.C_S}{C_A.C_B}\right)_{cân\ bằng} \qquad (1.2)$$

4- Bậc phản ứng

Cho phản ứng có phương trình vận tốc là:

$$(-r_A) = kC_A^a C_B^b \ldots C_D^d;\ a + b + \ldots + d = n \qquad (1.3)$$

với a, b, ..., d không nhất thiết là các hệ số của phương trình lượng hóa học.

Như vậy phản ứng là: Bậc a theo tác chất A

Bậc b theo tác chất B

Bậc n là bậc tổng quát.

Bậc phản ứng không nhất thiết phải là số nguyên.

5- Sự tùy thuộc nhiệt độ của phương trình vận tốc

Theo định luật Arrhénius, phương trình vận tốc phản ứng:

$$(-r_i) = k.f\,(nồng\ độ)$$

với k là hằng số vận tốc phản ứng được biểu diễn theo định luật Arrhénius:

$$k = k_o e^{-E/RT} \tag{1.4}$$

với: k_o - thừa số tần số; E - năng lượng kích động của phản ứng.

1.2 NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Nhiệt động lực học cho ta biết hai điều cần thiết cho việc thiết kế là nhiệt phóng thích, hoặc nhiệt được hấp thu trong quá trình phản ứng, và mức độ phản ứng tối đa có thể đạt được nếu là phản ứng thuận nghịch.

1- Nhiệt phản ứng

Nhiệt phản ứng là nhiệt phóng thích hoặc hấp thu bởi phản ứng, khi phản ứng được qui về nhiệt độ của tác chất.

Nếu áp suất không đổi, nhiệt phản ứng bằng với sự biến đổi enthalpy.

Nhiệt phản ứng có thể được tính từ nhiệt cấu tạo và nhiệt đốt cháy của sản phẩm và tác chất. Khi không có số liệu thực nghiệm có thể tính theo phương pháp của Hougen và Watson cho các hợp chất chứa carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, và các halogen.

Khi cần tính nhiệt phản ứng ở nhiệt độ T, theo nhiệt phản ứng ở nhiệt độ T_o, ta có:

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_{r,T_o} + \int_{T_o}^{T} \Delta C_p dT \tag{1.5}$$

với:

$$\Delta C_p = \Sigma(N_i C_{pi})_{sp} - \Sigma(N_i C_{pi})_{tc} \tag{1.6}$$

Nếu biết nhiệt dung riêng trung bình $\overline{C}_p$ trong khoảng nhiệt độ T_o và T, thì (1.5) được viết là:

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_{r,T_o} + \Sigma(N_i \overline{C}_{pi})_{sp}(T - T_o) - \Sigma(N_i \overline{C}_{pi})_{tc}(T - T_o) \tag{1.7}$$

Ảnh hưởng của áp suất trên nhiệt phản ứng của các chất khí tùy thuộc trên sự sai lệch so với khí lý tưởng của các cấu tử này. Nếu tác

chất và sản phẩm là khí lý tưởng thì áp suất không có ảnh hưởng.

2- Cân bằng hóa học

Khi phản ứng ở trạng thái cân bằng, nhiệt độ và áp suất của hệ giữ không đổi, sự biến đổi năng lượng tự do bằng không thì từ đó ta có sự liên hệ giữa sự biến đổi năng lượng tự do chuẩn $\Delta F°$ và hằng số cân bằng K:

$$\Delta F° = -RTlnK \tag{1.8}$$

với $\Delta F°$ là hiệu số giữa năng lượng tự do của sản phẩm và tác chất ở điều kiện chuẩn. Trạng thái chuẩn được chọn sao cho tính năng lượng tự do đơn giản nhất.

Hằng số cân bằng K được định nghĩa theo hoạt độ cân bằng a_i của tác chất và sản phẩm. Với phản ứng tổng quát:

$$aA + bB \longrightarrow rR + sS \tag{1.9}$$

hằng số cân bằng là:

$$K = \frac{a_R^r . a_S^s}{a_A^a . a_B^b} \tag{1.10}$$

Hoạt độ ở điều kiện cân bằng được định nghĩa là tỉ số của fugacity trong hỗn hợp cân bằng với fugacity trong trạng thái chuẩn.

$$a_i = \frac{fi}{f_i^o} \tag{1.11}$$

với phản ứng ở thể khí có fugacity ở trạng thái chuẩn bằng một, biểu thức tính hằng số cân bằng là:

$$K = \frac{f_R^r . f_S^s}{f_A^a . f_B^b} \tag{1.12}$$

Ngoài ra nếu chất khí là khí lý tưởng, fugacity bằng với áp suất riêng phần, phương trình (1.12) trở thành:

$$K = \frac{p_R^r . p_S^s}{p_A^a . p_B^b} \tag{1.13}$$

và $p_i = P_t y_i$ là áp suất riêng phần của cấu tử i trong hỗn hợp

với: y_i - phần mol; P_t - áp suất tổng.

Trong nhiều trường hợp, nếu không giả sử được là khí lý tưởng thì khi đó cần phải tính fugacity. Ví dụ trường hợp tổng hợp amoniac

với áp suất làm việc có thể lên đến 1500*at*. Fugacity trong (1.12) là fugacity của cấu tử trong hỗn hợp cân bằng. Đại lượng này liên hệ với fugacity của cấu tử nguyên chất theo:

$$f_i = f'.y_i \tag{1.14}$$

Thay biểu thức này vào (1.12) cho ta biểu thức tính hằng số cân bằng theo fugacity của các cấu tử nguyên chất và thành phần của hỗn hợp ở trạng thái cân bằng.

$$K = \frac{(f'_R)^r (f'_S)^s}{(f'_A)^a (f'_B)^b} K_y \tag{1.15}$$

trong đó:

$$K_y = \frac{y_R^r . y_S^s}{y_A^a . y_B^b} \tag{1.16}$$

Trong các phản ứng ở pha khí thường sử dụng đại lượng K_p. Đại lượng này được định nghĩa là:

$$K_p = \frac{(y_R P_t)^r (y_S P_t)^s}{(y_A P_t)^a (y_B P_t)^b} K_y P_t^{[(r+s)-(a+b)]} \tag{1.17}$$

So sánh với (1.13) ta thấy $K = K_p$ cho hỗn hợp phản ứng là khí lý tưởng. Với hỗn hợp phản ứng là khí thực, (1.17) được dùng để tính K_p từ các thành phần cân bằng. Khi đó K_p không bằng K được tính theo (1.8)

Phương trình (1.17) dùng để tính K_y theo hằng số cân bằng. Đây là giai đoạn cần thiết để tính độ chuyển hóa cân bằng từ số liệu năng lượng tự do. Các bước tính toán như sau:

1- Tính giá trị $\Delta F°$

2- Tính hằng số cân bằng K từ (1.8)

3- Tính K_y từ (1.16)

4- Tính độ chuyển hóa từ K_y.

Phương trình Van't Hoff biểu diễn sự biến thiên của hằng số cân bằng theo nhiệt độ.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^o_{r,T_o}}{RT^2} \tag{1.18}$$

với $\Delta H^o_{r,T_o}$ là sự biến thiên enthalpy của phản ứng ở điều kiện chuẩn.

Phương trình (1.18) đóng vai trò quan trọng trong việc thiết kế cho các phản ứng thuận nghịch. Nó cho thấy K giảm theo sự tăng nhiệt độ cho phản ứng phát nhiệt. Tương tự cho phản ứng thu nhiệt, K giảm khi nhiệt độ giảm. Khi $\Delta H^o_{r,T_o}$ độc lập với nhiệt độ, dạng tích phân của (1.18) là:

$$\ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{-\Delta H^o_{r,T_o}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \qquad (1.19)$$

Nếu $\Delta H^o_{r,T_o}$ không là hằng số mà được biểu diễn theo phương trình (1.5), dạng tích phân là:

$$\ln K_T = \frac{\Delta H^o_{r,T_o}}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + C \qquad (1.20)$$

với: $\Delta H^o_{r,T_o}$, C và $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ - các hằng số; $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ từ biểu thức:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b.T + \Delta c.T^2 \qquad (1.21)$$

Ví dụ 1.1: Ethylen oxid được sản xuất bằng cách oxy hóa trực tiếp ethylen với chất xúc tác (bạc và chất mang thích hợp) trong dòng không khí. Giả sử dòng nhập liệu vào thiết bị phản ứng ở 200°C và chứa 5% *mol ethylen*, 95% *mol không khí*. Nếu nhiệt độ dòng ra không được vượt quá 260°C thì độ chuyển hóa của ethylen thành oxit là 50% và 40% ethylen bị cháy hoàn toàn thành dioxid carbon. Hỏi phải truyền nhiệt ra môi trường ngoài là bao nhiêu cho mỗi mol ethylen trong nhập liệu để nhiệt độ không vượt quá nhiệt độ giới hạn. Nhiệt dung riêng mol trung bình của ethylen là 18*cal/gmol*°C giữa 25 và 200°C và 19*cal/gmol*°C giữa 25 và 260°C, tương tự cho ethylen oxid là 20 và 21*cal/gmol*°C. Áp suất bằng áp suất khí quyển.

Giải: Vì hiệu ứng nhiệt ở áp suất không đổi bằng với sự biến đổi enthalpy nên quá trình thực được thay bằng các quá trình sau:

1- Làm nguội tác chất và không khí từ 200°C xuống 25°C

2- Thực hiện phản ứng ở 25°C

3- Đun nóng sản phẩm và không khí từ 25°C lên 260°C

Tổng số biến đổi enthalpy của ba giai đoạn cho ta hiệu ứng nhiệt.

Giai đoạn 1: Trên căn bản 1 *mol ethylen*, sẽ có (1) 95/5 = 19 *mol không khí* đi vào thiết bị phản ứng. Nhiệt dung riêng trung bình của không khí từ 25 đến 200°C là 7,0*cal/gmol* °C.

Vậy: $\Delta H_1 = 1(18)(200-25)+19(7,0)(200-25) = 26425\ cal/mol$

Giai đoạn 2: Hiệu ứng nhiệt do ở hai phản ứng:

$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_4O(k)$$

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O(k)$$

Dùng số liệu nhiệt cấu tạo cho ở bảng 1.2 tính cho phản ứng 1:

$$\Delta H_{r_1} = -12190 - 12496 - 0 = -24686\ cal/mol$$

phản ứng 2: $\Delta H_{r_2} = 2(-57798) + 2(-94052) - 12496 - 0 = -316.196\ cal/mol$

Với mỗi mol ethylen có 0,5 *mol* phản ứng tạo thành ethylen oxid và 0,4 *mol* cháy hoàn toàn nên:

$$\Delta H_{T_o} = 0,5(-24.686) + 0,4(-316.196) = -138.821,4\ cal/mol$$

Giai đoạn 3: Sản phẩm gồm những cấu tử

Ethylen	= 1 – 0,5 – 0,4 = 0,1 *mol*	
Ethylen oxid	= 0,5 *mol*	
Hơi nước	= 2×0,4 = 0,8*mol*	($\overline{C}_p$ = 8,25 *cal/mol*°C)
Dioxid carbon	= 2×0,4 = 0,8 *mol*	($\overline{C}_p$ = 9,4 *cal/mol*°C)
Nitrogen	= 19(0,79) = 15 *mol*	($\overline{C}_p$ = 7,0 *cal/mol*°C)
Oxygen	= 19(0,21) – 1/2(0,5) – 3(0,4) = 2,6 *mol*	($\overline{C}_p$ = 6,25 *cal/mol*°C)

Các giá trị nhiệt dung riêng trung bình lấy giữa 25 và 260°C:

ΔH_3 = [0,1(19) + 0,5(21) + 0,8(8,25) + 0,8(9,4) + 15(7,0) + 2,6(7,25)] (260 – 25)

= 150 (260 – 25) = 35250 *cal/mol.*

Vậy tổng lượng nhiệt liên hệ là:

$$Q = 26425 - 138821,4 + 35250 = -77146,4\ cal/mol$$

Lượng nhiệt phải lấy ra khỏi hệ là 77146,4 *cal/mol ethylen* đưa vào thiết bị phản ứng.

Ví dụ 1.2: Số liệu cân bằng cho phản ứng hydrat hóa ethylen thành ethanol trong pha hơi; ở 145°C, $K = 6{,}8\times10^{-2}$; ở 320°C, $K = 1{,}9\times10^{3}$. Từ số liệu này tìm biểu thức tổng quát tính K theo nhiệt độ.

Giải: Từ hai giá trị của K ta tính được $\Delta H_{r,T_o}$ và C theo (1.20). Trước tiên tính $\Delta a, \Delta b$ và Δc từ số liệu nhiệt dung riêng. Với phản ứng:

$$C_2H_{4(k)} + H_2O_{(k)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(k)}$$

ta có:

$$\Delta = C_2H_5OH - C_2H_4 - H_2O$$

$$\Delta a = 6{,}990 - 2{,}830 - 7{,}256 = -3{,}096$$

$$\Delta b = 0{,}039741 - 0{,}028601 - 0{,}002298 = 0{,}008842$$

$$\Delta c = (11{,}926 + 8{,}726 - 0{,}283)\times10^{-6} = 3{,}483\times10^{-6}$$

Thay các giá trị đã biết vào (1.20) ta được:

Tại nhiệt độ 145°C (418K)

$$\frac{\Delta H_{r,T_o}}{418} - CR = -R\ln(6{,}8\times10^{-2}) - 3{,}096\ln 418 + 0{,}00442(418) - 0{,}580\times10^{-6})(418)^2 = -11{,}59 \quad (A)$$

Tại nhiệt độ 320°C (593K)

$$\frac{\Delta H_{r,T_o}}{593} - CR = -R\ln(1{,}9\times10^{-3}) - 3{,}096\ln 593 + 0{,}00442(593) - (0{,}580\times10^{-6})(593)^2 = -4{,}91 \quad (B)$$

Giải phương trình (A) và (B) ta được:

$$\Delta H_{r,T_o} = -9460\ cal/mol \text{ và } C = -5{,}56$$

Thay vào (1.20), biểu thức tổng quát tính K theo T là:

$$\ln K = \frac{4760}{T} - 1{,}558\ln T + 0{,}00222T - 0{,}2\times10^{-6}T^2 - 5{,}56$$

Ví dụ 1.3: Ước tính độ chuyển hóa tối đa của ethylen thành etanol bằng phản ứng hydrat hóa trong pha hơi tại nhiệt độ 250°C và áp suất 34*at*. Dùng số liệu cân bằng trong **ví dụ 1.2** và giả sử tỉ số ban đầu của hơi nước và ethylen bằng 5.

Giải: Hằng số cân bằng K ở 250°C được tính theo biểu thức của ví dụ 1.2:

$$\ln K = \frac{4760}{523} - 1{,}558 \ln 523 + 0{,}00222(523) - 0{,}29\times10^{-6}(523)^2 - 5{,}56 = -5{,}13$$

$$K = 5{,}9\times10^{-3}$$

Hỗn hợp khí là khí lý tưởng, áp dụng (1.15):

$$5{,}9\times10^{-3} = K_y \frac{f'_R}{f'_A \cdot f'_B} \qquad (C)$$

Các fugacity của các cấu tử nguyên chất được xác định từ các biểu thức tổng quát và tính giá trị tại nhiệt độ và áp suất của hỗn hợp cân bằng:

$\frac{f'_R}{P_t} = 0{,}84$ *cho etanol;* $\frac{f'_A}{P_t} = 0{,}98$ *cho ethylen;* $\frac{f'_B}{P_t} = 0{,}91$ *cho hơi nước*

thay các giá trị trên vào phương trình (C), ta được:

$$K_y = \frac{y_R}{y_A \cdot y_B} = 5{,}9\times10^{-3}\,\frac{0{,}98\times0{,}91}{0{,}84}\times34 = 0{,}21 \qquad (D)$$

Trên căn bản 1 *mol ethylen* ban đầu, cân bằng vật chất cho kết quả tại điều kiện cân bằng có x *mol ethylen* đã phản ứng như sau:

ethanol	=	$0 - x$
ethylen	=	$1 - x$
hơi nước	=	$5 - x$
Tổng số mol	=	$6 - x$

Vậy: $y_A = \frac{1-x}{6-x}$; $y_B = \frac{5-x}{6-x}$; $y_R = \frac{x}{6-x}$

thay yào (D) ta có: $0{,}21 = \frac{x(6-x)}{(1-x)(5-x)}$

Giải phương trình trên với điều kiện $x < 1$, ta được $x = 0{,}15$.

Trong phản ứng này nhiệt độ tăng sẽ làm giảm K và độ chuyển hóa. Tăng áp suất sẽ tăng độ chuyển hóa. Theo quan điểm cân bằng, áp suất làm việc nên càng lớn càng tốt (chỉ bị giới hạn bởi quá trình ngưng tụ) và nhiệt độ càng thấp càng tốt. Chất xúc tác cần để đạt được tốc độ phản ứng đáng kể nhưng các chất xúc tác có thể sử dụng đều cần nhiệt độ tối thiểu 150°C. Tuy nhiên điều này không làm tăng được độ chuyển hóa cân bằng. Trong trường hợp này do giới hạn

về độ chuyển hóa cân bằng và vận tốc phản ứng làm cho phản ứng không có tính kinh tế.

1.3 PHÂN LOẠI PHẢN ỨNG

Có nhiều cách phân loại phản ứng tuy nhiên trong kỹ thuật phản ứng ta quan tâm đến số pha hiện diện trong hệ do đó thường chia các phản ứng là thành hai loại: đồng thể và dị thể.

Sự phân loại không rõ ràng với phần lớn các phản ứng sinh học, các phản ứng với cơ chất enzym.

Bảng 1.1: *Phân loại phản ứng hóa học tiện lợi cho thiết kế thiết bị phản ứng*

	Không xúc tác	Có xúc tác
Đồng thể	Hầu hết phản ứng ở pha khí Các phản ứng cháy của ngọn lửa	Hầu hết phản ứng ở pha lỏng Các phản ứng ở thể keo
Dị thể	Phản ứng cháy của than Nung quặng Phản ứng của acid với chất rắn Hấp thu khí – lỏng có phản ứng	Tổng hợp amoniac Oxide hóa amoniac để sản xuất nitric acid. Phản ứng cracking Tổng hợp methanol

1.4 ĐỊNH NGHĨA VẬN TỐC PHẢN ỨNG

Xét cấu tử i trong phản ứng hóa học. Dựa trên các căn bản khác nhau, ta có các định nghĩa khác nhau và vận tốc biến đổi của cấu tử i lần lượt như sau:

- Dựa trên một đơn vị thể tích hỗn hợp lưu chất phản ứng:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\textit{mol i biến đổi}}{\textit{(một đơn vị thể tích hỗn hợp phản ứng) (thời gian)}} \quad (1.22)$$

- Dựa trên một đơn vị thể tích bình phản ứng V_b (với $V_b \neq V$):

$$r_i' = \frac{1}{V_b}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\textit{mol i biến đổi}}{\textit{(một đơn vị thể tích bình phản ứng) (thời gian)}} \quad (1.23)$$

- Dựa trên một đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc pha:

$$r_i'' = \frac{1}{S}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\textit{mol i biến đổi}}{\textit{(một đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc pha)(thời gian)}} \quad (1.24)$$

- Dựa trên một đơn vị khối lượng chất xúc tác (hoặc khối lượng chất rắn trong hệ lưu chất - chất rắn):

$$r_i''' = \frac{1}{W}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\textit{mol i biến đổi}}{\textit{(một đơn vị khối lượng chất rắn) (thời gian)}} \qquad (1.25)$$

- Dựa trên một đơn vị thể tích chất rắn:

$$r_i'''' = \frac{1}{V_r}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\textit{mol i biến đổi}}{\textit{(một đơn vị thể tích chất rắn) (thời gian)}} \qquad (1.26)$$

Trong phản ứng đồng thể, thể tích của hỗn hợp phản ứng xem như bằng với thể tích của bình phản ứng do đó (1.22) và (1.23) xem là một. Việc chọn dạng phương trình vận tốc nào để sử dụng trong phản ứng dị thể tùy thuộc vào sự dễ dàng thuận tiện khi sử dụng.

Từ các phương trình định nghĩa (1.22) đến (1.26) ta có sự liên hệ giữa các tốc độ phản ứng:

$$r_i\,(\textit{thể tích hỗn hợp phản ứng}) = r_i'\,(\textit{thể tích bình phản ứng}) =$$

$$r_i''\,(\textit{diện tích bề mặt tiếp xúc pha}) = r_i'''\,(\textit{khối lượng chất rắn}) =$$

$$r_i''''\,(\textit{thể tích chất rắn}) \qquad (1.27)$$

hay $$r_i V = r_i'(V_b) = r_i''(S) = r_i'''(W) = r_i''''(V_r)$$

Một số phản ứng xảy ra rất nhanh, một số phản ứng khác lại xảy ra rất chậm. Ví dụ, trong quá trình sản xuất polyethylen hay quá trình sản xuất xăng từ dầu thô, ta muốn phản ứng xảy ra rất nhanh, trong một hoặc vài giây, trong khi đó trong quá trình xử lý nước, phản ứng xảy ra rất chậm, trong nhiều giờ hoặc nhiều ngày.

Do tốc độ phản ứng thay đổi rất nhiều nên việc thiết kế thiết bị phản ứng sẽ rất khác nhau trong những trường hợp này.

Các yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng. Trong phản ứng đồng thể rõ ràng áp suất, nhiệt độ và nồng độ là các biến số. Trong phản ứng dị thể do có hai pha trở lên, nên việc truyền vật chất từ pha này sang pha khác là quan trọng, do đó vận tốc truyền khối cũng là một biến số. Với những phản ứng có phát nhiệt hoặc thu nhiệt, tốc độ truyền nhiệt ảnh hưởng đến quá trình phản ứng. Do đó, quá trình truyền nhiệt và truyền khối đóng vai trò quan trọng quyết định vận tốc phản ứng dị thể.

Trong các phản ứng nói trên, nếu phản ứng liên hệ đến một số giai đoạn xảy ra nối tiếp nhau, giai đoạn chậm nhất có ảnh hưởng lớn nhất và gọi là giai đoạn kiểm soát vận tốc phản ứng. Vấn đề quan trọng là xác định được các yếu tố ảnh hưởng và mức độ ảnh hưởng của các yếu tố này lên giai đoạn kiểm soát. Chỉ khi nào ta xác định được đầy đủ các yếu tố ảnh hưởng khi đó việc suy diễn các kết quả trong phòng thí nghiệm ra thiết kế bị phản ứng mới có độ tin cậy cao.

Ví dụ 1.4: Hóa chất A được biến đổi thành hóa chất R trong một thiết bị được chêm bằng các hạt vật chêm hình cầu không rỗng. Diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác là $200 m^2/m^3$ tầng chêm. Khối lượng riêng xốp của chất xúc tác là $2908 kg/m^3$. Độ rỗng của tầng chêm là $\varepsilon = 0{,}40$.

Phương trình lượng hóa học là: $A \longrightarrow 2R$

và phương trình vận tốc phản ứng của A dựa trên một đơn vị khối lượng chất xúc tác là:

$$(-r_A'') = -\frac{1}{W}\frac{dN_A}{dt} = 0{,}1C_A$$

dấu (–) cho thấy vận tốc biến đổi của A là âm hay A là tác chất

a) Viết phương trình vận tốc trên với đơn vị của các đại lượng

b) Viết phương trình vận tốc $(-r_A')$, $(-r_A)$ và $(-r_A'')$.

Giải: a) Đơn vị của C_A là *mol A/l* thể tích rỗng:

$$(-r_A'') = -\frac{1}{W}\frac{dN_A}{dt} = \frac{mol\ A}{(kg\ chất\ rắn)(h)} = [0{,}1\frac{l\ thể\ tích\ rỗng}{(kg\ chất\ rắn)(h)}] = (C_A, \frac{mol\ A}{l\ thể\ tích\ rỗng})$$

b) Khối lượng chất xúc tác cho mỗi đơn vị thể tích bình phản ứng là $W/V_b = 2908\ kg/m^3$ thể tích bình phản ứng. Do đó dựa trên một đơn vị thể tích bình phản ứng.

$$(-r_A') = -\frac{1}{V_b}\frac{dN_A}{dt} = \frac{mol\ A}{(l\ bình\ phản\ ứng)(h)} = -\frac{W}{V_b}\frac{1}{W}\frac{dN_A}{dt} = \frac{-W}{V_b}(-r_A'')$$

$$= (2{,}908\ kg/l)[0{,}1\frac{l\ thể\ tích\ rỗng}{(kg\ chất\ rắn)(h)}](C_A, \frac{mol\ A}{l\ thể\ tích\ rỗng})$$

$$= [0{,}2908\frac{l\ thể\ tích\ rỗng}{(l\ bình\ phản\ ứng)(h)}](C_A, \frac{mol\ A}{l\ thể\ tích\ rỗng})$$

Độ rỗng $\varepsilon = V/V_b = 0{,}40$ *l thể tích rỗng/l thể tích bình*. Do đó dựa trên một đơn vị thể tích lưu chất

$$(-r_A) = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = \frac{mol\ A}{(l\ bình\ phản\ ứng)(h)} = -\frac{V_b}{V}\frac{1}{V_b}\frac{dN_A}{dt} = -\frac{V_b}{V}(-r'_A)$$

$$(\frac{1}{0{,}4}\frac{l\ bình\ phản\ ứng}{l\ thể\ tích\ rỗng})\ [0{,}2908\frac{l\ thể\ tích\ rỗng}{(l\ bình\ phản\ ứng)(h)}]\ (C_A, \frac{mol\ A}{l\ thể\ tích\ rỗng})$$

$$= (0{,}727h^{-1})\ (C_A, \frac{mol\ A}{l\ thể\ tích\ rỗng})$$

Diện tích bề mặt riêng chất xúc tác cho một đơn vị thể tích bình phản ứng $S/V_b = 200m^2/m^2$ bình phản ứng. Do đó dựa trên một đơn vị diện tích bề mặt chất xúc tác.

$$(-r''_A) = -\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt} = \frac{mol\ A}{(m^2\ bề\ mặt)(h)} = \frac{V_b}{S}\frac{1}{V_b}\frac{dN_A}{dt} = \frac{V_b}{S}(-r'_A)$$

$$= (\frac{m^3\ bình\ phản\ ứng}{m^2\ bề\ mặt})\ [0{,}2908\frac{m^3\ thể\ tích\ rỗng}{(m^3\ bình\ phản\ ứng)(h)}]\ (C_A, \frac{mol\ A}{l\ thể\ tích\ rỗng})$$

$$= [1{,}45\times10^{-3}\frac{m^3\ thể\ tích\ rỗng}{(m^3\ bề\ mặt)(h)}]\ (C_A, \frac{mol\ A}{l\ thể\ tích\ rỗng})$$

Các hằng số vận tốc của $-r'_A$ và $-r_A$ có cùng thứ nguyên; nhưng khác ý nghĩa thể tích dựa trên đó vận tốc phản ứng định nghĩa do đó cần ghi rõ thể tích khi định nghĩa vận tốc cho các phản ứng dị thể.

Ví dụ 1.5: Một động cơ hỏa tiễn đốt cháy nhiên liệu (hidrogen lỏng) với oxigen (oxigen lỏng). Buồng đốt có dạng hình trụ đường kính $60cm$, dài $75cm$ và quá trình cháy thảy ra $108kg/s$ khí thải. Nếu phản ứng cháy xảy ra hoàn toàn, tìm tốc độ phản ứng của hidrogen và oxigen.

Giải: Thể tích buồng đốt (hay thể tích hỗn hợp phản ứng) trong đó xảy ra phản ứng cháy (đồng thể):

$$V_b = V = \frac{\pi}{4}(0{,}6m)^2(0{,}75m) = 0{,}2121m^3$$

Phản ứng cháy xảy ra theo phương trình:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$

Như vậy, suất lượng mol nước sinh ra sau phản ứng là:

$$(108 kg/s)(\frac{1 kmol}{18 kg}) = 6\ kmol/s$$

Theo phương trình lượng hóa học trên, suất lượng mol của H_2 và O_2 tham gia phản ứng cháy lần lượt là 6 *kmol/s* và 3 *kmol/s*.

Vậy tốc độ phản ứng của hidrogen và oxigen là:

$$-r_{H_2} = -\frac{1}{V}\frac{dN_{H_2}}{dt} = -(\frac{1}{0,2121 m^3})(-6 kmol/s) = 28,29\ \frac{kmol}{m^3.s}$$

$$-r_{O_2} = -\frac{1}{V}\frac{dN_{O_2}}{dt} = -(\frac{1}{0,2121 m^3})(-3 kmol/s) = 14,15\ \frac{kmol}{m^3.s}$$

Ví dụ 1.6: Một người cân nặng 60*kg* giả sử tiêu thụ mỗi ngày lượng thực phẩm có năng lượng là 4800*kJ* thực phẩm hoàn toàn là glucose và xảy ra phương trình chuyển hóa tổng quát như sau:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O \quad - \Delta H_r = 2816\ kJ$$

Tìm tốc độ chuyển hóa chất của con người theo mol oxigen tiêu thụ/m^3 con người trong một giây (hay kg thể trọng).

Giải: Tốc độ chuyển hóa chất theo thể tích con người:

$$-r_{O_2}''' = -\frac{1}{V_{người}} \cdot \frac{dN_{O_2}}{dt}$$

Theo kinh nghiệm, khối lượng riêng của con người là $\rho = 100\ kg/m^3$ nên thể tích của con người cân nặng 60*kg* là $V_{người} = 0,06 m^3$. Theo phương trình chuyển hóa ta có:

$$\frac{dN_{O_2}}{dt} = (\frac{4800 kJ/ngày}{2816 kJ/mol\ glucose})(\frac{6\ mol\ oxigen}{1\ mol\ glucose}) = 10,23 \frac{mol O_2}{ngày}$$

$$-r_{O_2}''' = -(\frac{1}{0,06 m^3})(-10,23 mol O_2/ngày) = 170,5 mol O_2/m^3.ngày$$

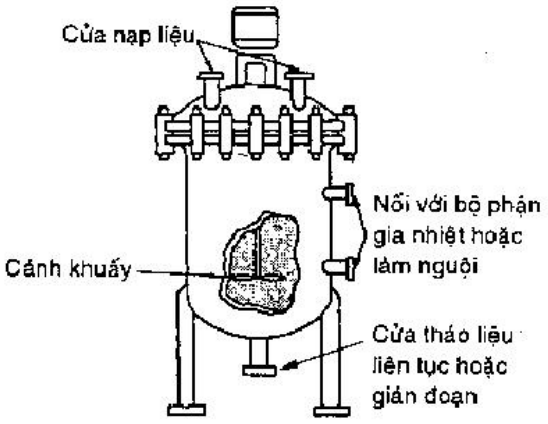
$$= 0,00197\ mol CO_2/m^3.ngày$$

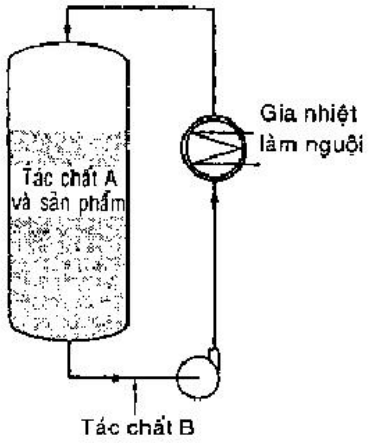
Tốc độ chuyển hóa chất theo thể trọng:

$$-r_{O_2}''' = -\frac{1}{W_{người}} \cdot \frac{dN_{O_2}}{dt} = -(\frac{1}{60 kg})(-10,23 mol\ O_2/ngày)$$

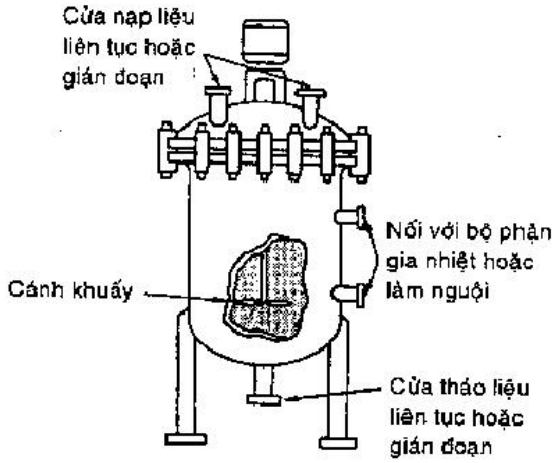
$$= 0,1705 mol O_2/kg.ngày = 1,97 \times 10^{-6} mol O_2/kg.s$$

1.5 PHÂN LOẠI THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

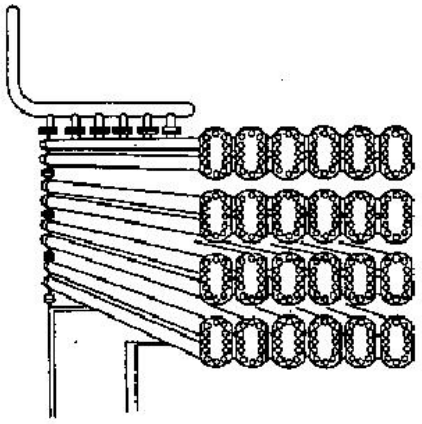




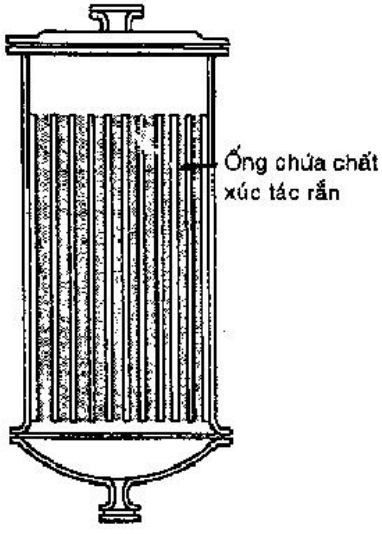
Hình 1.2: *Thiết bị phản ứng đồng thể hoạt động gián đoạn*



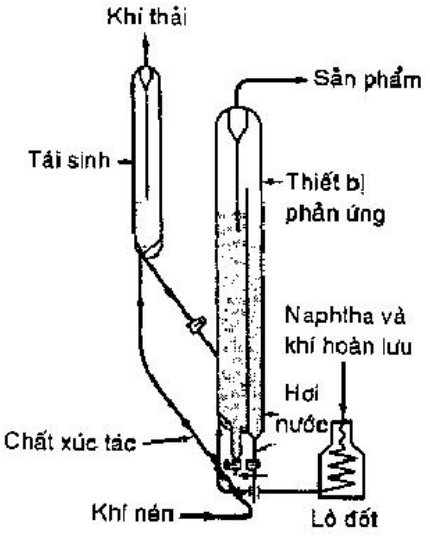
Hình 1.3
Thiết bị phản ứng bán liên tục



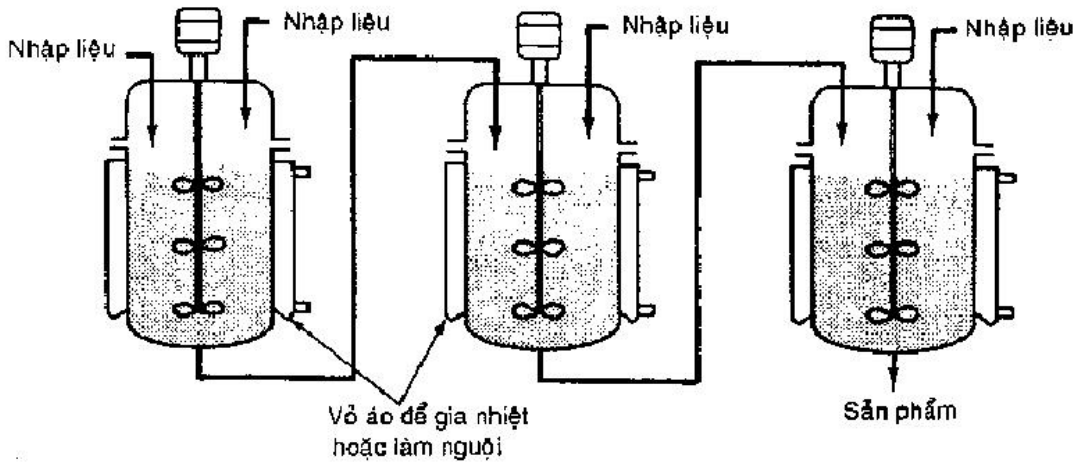
Hình 1.4
Thiết bị phản ứng dạng ống



Hình 1.5: *Thiết bị phản ứng xúc tác tầng cố định*



Hình 1.6: *Thiết bị phản ứng xúc tác tầng lưu hóa*



***Hình 1.7:** Bình phản ứng khuấy trộn mắc nối tiếp*

Thiết bị phản ứng có nhiều kiểu, mỗi kiểu có điều kiện hoạt động khác nhau. Có thể phân loại như sau:

1- Phân loại theo phương pháp hoạt động

- Bình phản ứng hoạt động gián đoạn, được đặc trưng bằng sự biến đổi của mức độ phản ứng, và tính chất của hỗn hợp phản ứng theo thời gian.

- Bình phản ứng hoạt động liên tục, được đặc trưng bởi mức độ phản ứng, có thể thay đổi theo vị trí nhưng không đổi theo thời gian.

2- Phân loại theo hình dạng của bình phản ứng

- Bình khuấy trộn lý tưởng được đặc trưng bởi tính chất của hỗn hợp phản ứng đồng nhất tại mọi vị trí trong thiết bị.

- Thiết bị phản ứng dạng ống lý tưởng, được đặc trưng bởi các phân tố của lưu chất độc lập với nhau, mỗi phân tố có nồng độ, nhiệt độ... khác nhau. Các tính chất này thay đổi theo chiều dài của thiết bị.

3- Phân loại theo số pha của hỗn hợp phản ứng

- Thiết bị phản ứng đồng thể: trong đó hỗn hợp phản ứng ở trong một pha (lỏng hoặc khí)

- Thiết bị phản ứng dị thể: trong đó hỗn hợp phản ứng hiện diện ở tối thiểu trong hai pha

Giữa bản chất vật lý của hỗn hợp phản ứng và loại thiết bị phản ứng sử dụng có một mối liên hệ tổng quát là: phản ứng đồng thể pha khí thường được thực hiện trong thiết bị dạng ống hơn là dạng khuấy trộn, liên tục hoặc gián đoạn; với phản ứng dị thể pha lỏng hoặc pha lỏng – rắn, có thể sử dụng cả hai loại ống hoặc khuấy trộn.

Các chương sau đây sẽ lần lượt trình bày:

Chương 2→5: trình bày các vấn đề về thiết kế cho phản ứng đồng thể.

Chương 6: trình bày dòng chảy thực trong các thiết bị phản ứng lý tưởng.

Chương 7→10: trình bày phản ứng dị thể.

BÀI TẬP CHƯƠNG 1

1.1. Cơ chế phản ứng khử etanol ra butadien trong pha hơi gồm ba giai đoạn: (a) khử nước của etanol; (b) khử hydrogen của etanol; (c) trùng ngưng etylen và acetaldehyd ở (a) và (b) cho butadien, C_4H_6. $\Delta F°$ ở 400°C cho ba giai đoạn như sau:

(a) $\Delta F°$ = −10850 *cal/gmol*

(b) $\Delta F°$ = −3610 *cal/gmol*

(c) $\Delta F°$ = −1380 *cal/gmol*

Xác định độ chuyển hóa của etanol thành butadien ở 400°C, áp suất tổng cộng 1*at*.

1.2. Giả sử rằng giá trị của K_p cho phản ứng tổng hợp methanol là $9{,}28\times10^{-3}$ ở 1*at* và 300°C. Tìm giá trị của các đại lượng sau ở 300°C.

a) K ở P_t = 1*at*; b) K_p ở P_t = 10at

c) K_p ở P_t = 50at; d) K ở áp suất tổng cộng 10*at* và 50*at*

e) K_y ở áp suất tổng cộng 1, 10 và 50*at*

1.3. Newton, Dodge và Von Wettberg đã đo thành phần của hỗn hợp cân bằng gồm CO, H_2 và CH_3OH trong phản ứng tổng hợp methanol. Tính giá trị của K và $\Delta F°$ ở 309°C từ các số liệu thực nghiệm sau: t = 309°C; P_t = 170*at*

Thành phần hỗn hợp cân bằng, % mol, là:

hydrogen = 60,9; carbon monoxit = 13,5; methanol = 21,3

1.4. Kết quả thực nghiệm trong bài 1.3 như sau:

1000/T, K^{-1}	1,66	1,73	1,72	1,75	1,82	1,81	1,82	1,82
log K	−4,15	−3,75	−3,65	−3,30	−3,10	−3,20	−3,00	−2,90
1000/T, K^{-1}	1,83	1,88	1,91	1,91	1,92	2,05	2,05	2,05
log K	−2,95	−2,60	−2,70	−3,00	−2,30	−2,30	−2,15	−2,35

Từ số liệu trên xác định mối quan hệ giữa K và T theo dạng:

$$\ln K = A \cdot \frac{1}{T} + B$$

Bảng 1.2: *Năng lượng cấu tạo và đốt cháy ở điều kiện chuẩn cho sản phẩm phản ứng là H_2O (l) và CO_2 (k) ở 25°C, cal/mol*

Chất	Công thức	Trạng thái	$\Delta H^o_{f,298K}$	$-\Delta H^o_{c,298K}$
Methane	CH_4	k	−17.889	212.800
Etan	C_2H_6	k	−20.236	372.820
Propan	C_3H_8	k	−24.820	530.600
n – butan	C_4H_{10}	k	−30.150	687.640
n – pentan	C_5H_{12}	k	−35.000	845.160
n – hexan	C_6H_{14}	k	−39.960	1.002.570
Tăng mỗi nguyên tử C trên C_6		k	−4.925	157.440
Etylen	C_2H_4	k	12.496	337.230
Propylene	C_3H_6	k	4.879	491.990
1 – buten	C_4H_8	k	−30	649.450
1 – penten	C_5H_{10}	k	−5.000	806.850
1 – hexen	C_6H_{12}	k	−9.960	964.260
Tăng mỗi nguyên tử C trên C_6		k	−4925	157.440
Acetaldehyd	C_2H_4O	k	−39.760	
Acetic acid	$C_2H_4O_2$	l	−116.400	
Acetylen	C_2H_2	k	54.194	310.620
Benzene	C_6H_6	k	19820	789.080
Benzene	C_6H_6	l	11.720	780.980
1,3 – Butadien	C_4H_6	k	26.330	607.490
Cyclohexan	C_6H_{12}	k	−29.430	944.790
Etanol	C_2H_6O	k	−56240	
Etanol	C_2H_6O	l	−66.356	
Etyl benzene	C_8H_{10}	k	7.120	1.101.120
Etylen glycol	$C_2H_6O_2$	l	−108.580	
Etylen oxide	C_2H_4O	k	−12.190	
Methanol	CH_4O	k	−48.100	
Methanol	CH_4O	l	−57.036	
Metylcyclohexan	C_7H_{14}	k	−36.990	1.099.590
Metylcyclohexan	C_7H_{14}	l	−45.450	1.091.130
Styren	C_8H_8	k	35.220	1.060.900
Toluen	C_7H_8	k	11.950	943.580
Toluen	C_7H_8	l	2.870	934.500
Amoniac	NH_3	k	−11.040	

Chất	Công thức	Trạng thái	$\Delta H^o_{f,298K}$	$-\Delta H^o_{c,298K}$
Calci carburet	CaC_2	r	– 15.000	
Calci carbonat	$CaCO_3$	r	– 288.450	
Calci clorur	$CaCl_2$	r	– 190.000	
Calci clorur	$CaCl_2.6H_2O$	r	– 623.150	
Calci hydroxit	$Ca(OH)_2$	r	– 235.800	
Calci oxide	CaO	r	– 151.900	
Carbon	C	graphit		94.052
Carbon dioxit	CO_2	k	– 94.052	
Carbon monoxide	CO	k	– 26.416	67.636
Clorhydric acid	HCl	k	– 22.063	
Hydrogen	H_2	k		68.317
Hydrogen sulfur	H_2S	k	– 4.815	
Oxit sắt	FeO	r	– 64.300	
Oxit sắt	Fe_3O_4	r	– 267.000	
Oxit sắt	Fe_2O_3	r	– 196.500	
Sulfur sắt	FeS_2	r	– 42.520	
Lithium clorur	LiCl	r	– 97.700	
Lithium clorur	$LiCl.H_2O$	r	– 170.310	
Lithium clorur	$LiCl.2H_2O$	r	– 242.100	
Lithium clorur	$LiCl.3H_2O$	r	– 313.500	
Nitric acid	HNO_3	l	– 41.404	
Nitrogen oxide	NO	k	21.600	
	NO_2	k	8041	
	N_2O	k	19.490	
	H_2O_4	k	2.309	
Sodium carbonat	Na_2CO_3	r	– 270.300	
Sodium carbonat	$Na_2CO_3.10H_2O$	r	– 975.600	
Sodium clorur	NaCl	r	– 98.232	
Sodium hydroxit	NaOH	r	– 101.990	
Sulfur dioxide	SO_2	k	– 70.960	
Sulfur trioxide	SO_3	k	– 94.450	
Sulfur trioxide	SO_3	l	– 104.800	
Sulfuric acid	H_2SO	l	– 193.910	
Nước	H_2O	k	– 57.798	
Nước	H_2O	l	– 68.317	

Bảng 1.3: *Năng lượng tự do cấu tạo ở 25°C*

Chất	Công thức	Trạng thái	$\Delta F^{\circ}_{f,298K}$
Methane	CH_4	k	−12.140
Etan	C_2H_6	k	− 7.860
Propan	C_3H_8	k	− 5.614
n − Butan	C_4H_{10}	k	− 4.100
n − Pentan	C_5H_{12}	k	− 2.000
n − Hexan	C_6H_{14}	k	− 70
n − Heptan	C_7H_{16}	k	1.920
n − Octan	C_8H_{18}	k	3.920
Tăng mỗi nguyên tử C trên C_8			2.010
Etylen	C_2H_4	k	16.282
Propylene	C_3H_6	k	14.990
1 − Buten	C_4H_8	k	17.090
1 − Penten	C_5H_{10}	k	16.960
1 − Hexen	C_6H_{12}	k	20.940
Tăng mỗi nguyên tử C trên C_6			2.010
Acetaldehyd	C_2H_4O	k	− 31.960
Acetic acid	$C_2H_4O_2$	l	− 93.800
Acetylen	C_2H_2	k	50.000
Benzene	C_6H_8	k	30.989
Benzene	C_6H_6	l	29.756
1,3 − Butadien	C_4H_6	k	36.010
Cyclohexan	C_6H_{12}	k	7.590
Cyclohexan	C_6H_{12}	l	6.370
Etanol	C_2H_6O	k	− 40.300
Etanol	C_2H_6O	l	− 41.770
Etyl benzene	C_8H_{10}	k	31.208
Etylen glycol	$C_2H_6O_2$	l	− 77.120
Etylen oxide	C_4H_4O	k	− 2790
Methanol	CH_4O	k	− 38.700
Methanol	CH_4O	l	− 39.750
Metylcylohexan	C_7H_{14}	k	6.520
Metylcyclohexan	C_7H_{14}	l	4.860
Styren	C_8H_8	k	51.100
Toluen	C_7H_8	k	29.228

Chất	Công thức	Trạng thái	$\Delta F^{\circ}_{f,298K}$
Toluen	C_7H_8	l	27.282
Amoniac	NH_3	k	– 3.976
Amoniac	NH_3	dd	– 6.370
Calci carbur	CaC_2	r	–16.200
Calci carbonat	$CaCO_3$	r	–269.780
Calci clorur	$CaCl_2$	r	– 179.300
Calci clorur	$CaCl_2$	dd	– 194.880
Calci hydroxid	$Ca(OH)_2$	r	– 214.330
Calci hydroxid	$Ca(OH)_2$	dd	– 207.370
Calci oxide	CaO	r	– 144.400
Carbon dioxid	CO_2	k	– 94.260
Carbon monoxid	CO	k	– 32.808
Clorhydric acid	HCl	k	–22769
Hydrogen sulfur	H_2S	k	– 7.892
Oxit sắt	Fe_3O_4	r	– 242.400
Oxide sắt	Fe_2O_3	r	– 177.100
Sulfur sắt	FeS_2	r	– 39.840
Nitric acid	HNO_3	l	– 19.100
Nitric acid	HNO_3	dd	– 26.410
Nitrogen oxide	NO	k	20.719
	NO_2	k	12.390
	N_2O	k	24.760
	N_2O_4	k	23.491
Sodium carbonat	Na_2CO_3	r	– 250.400
Sodium clorur	NaCl	r	– 91.785
Sodium clorur	NaCl	dd	– 93.939
Sodium hydroxid	NaOH	r	– 90.600
Sodium hydroxid	NaOH	dd	– 100.184
Sulfur dioxid	SO_2	k	– 71.790
Sulfur trioxid	SO_3	k	– 88.520
Sulfuric acid	H_2SO_4	dd	– 177.340
Nước	H_2O	k	– 54.635
Nước	H_2O	l	– 56.690

Chương 2

XỬ LÝ DỮ KIỆN ĐỘNG HỌC

Phương trình vận tốc đặc trưng cho vận tốc phản ứng. Dạng của phương trình vận tốc có thể được xác định từ khảo sát lý thuyết một mô hình cho trước, hay suy ra từ khảo sát thực nghiệm. Xác định phương trình vận tốc thường gồm hai giai đoạn:

- Sự phụ thuộc nồng độ ở nhiệt độ không đổi
- Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số vận tốc.

Thiết bị phản ứng để thực hiện thí nghiệm có thể hoạt động gián đoạn hoặc liên tục. Bình phản ứng gián đoạn thường được sử dụng, và theo dõi mức độ phản ứng thay đổi theo thời gian bằng một trong những cách sau:

1- Nồng độ của một cấu tử

2- Tính chất vật lý của hỗn hợp (tính dẫn điện, chỉ số khúc xạ...).

3- Áp suất tổng của hệ đẳng tích

4- Thể tích của hệ đẳng áp.

Bình phản ứng gián đoạn thì đơn giản và thích hợp cho những thí nghiệm qui mô nhỏ trong phòng thí nghiệm. Thiết bị phản ứng liên tục chủ yếu dùng để nghiên cứu các phản ứng dị thể, các phản ứng khó theo dõi, các phản ứng có động học phức tạp cho nhiều loại sản phẩm khác nhau, phản ứng xảy ra nhanh và các phản ứng ở pha khí.

Có hai phương pháp để xử lý số liệu động học: phương pháp tích phân và phương pháp vi phân.

Phương pháp tích phân, dễ sử dụng trong trường hợp cơ chế tương đối đơn giản hay số liệu thực nghiệm phân tán không sử dụng được phương pháp vi phân, tuy nhiên cần giả thiết trước cơ chế.

Phương pháp vi phân, thích hợp trong trường hợp phức tạp nhưng cần nhiều số liệu chính xác và tập trung.

Nói chung, phương pháp tích phân được thử trước nếu không đạt sẽ dùng đến phương pháp vi phân.

2.1 THIẾT BỊ PHẢN ỨNG GIÁN ĐOẠN CÓ THỂ TÍCH KHÔNG ĐỔI

Thể tích ở đây là thể tích hỗn hợp phản ứng thực sự chứa trong thiết bị phản ứng. Với thể tích không đổi, phương trình vận tốc là:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{V}\frac{d(C_iV)}{dt} = \frac{1}{V}\frac{C_idV + VdC_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \qquad (2.1)$$

với khí lý tưởng: $$r_i = \frac{1}{RT}\frac{dp_i}{dt} \qquad (2.2)$$

Trong thực tế, hỗn hợp phản ứng ở pha khí thường được theo dõi bằng áp suất tổng, do đó ta sẽ xác định mối tương quan giữa áp suất tổng với áp suất riêng phần (hoặc nồng độ) của mỗi cấu tử.

Trong các phản ứng đẳng nhiệt pha khí, số mol của vật chất thay đổi theo quá trình phản ứng do đó theo dõi áp suất tổng cộng P của hệ là cách dễ nhất để xác định tiến trình phản ứng. Lưu ý là nếu không biết phương trình lượng hóa học thì không dùng được phương pháp này.

Xét phản ứng có phương trình lượng hóa học tổng quát như sau:

$$aA + bB + \ldots = rR + sS + \ldots$$

tại thời điểm $t = 0$: N_{A_o} N_{B_o} N_{R_o} N_{S_o} N_{tr}

tại thời điểm t: $N_A = N_{A_o} - ax$; $N_B = N_{B_o} - bx$; $N_R = N_{R_o} - rx$;

$N_S = N_{S_o} - sx$; N_{tr}

Tổng số mol ban đầu $N_o = N_{A_o} + N_{B_o} + \ldots N_{R_o} + N_{S_o} + \ldots + N_{tr}$

tại thời điểm t: $N = N_o + x(r + s + \ldots - a - b - \ldots) = N_o + x\Delta n$

với: $\Delta n = r + s + \ldots - a - b - \ldots$

Giả sử áp dụng định luật khí lý tưởng, với tác chất A trong hệ có thể tích V.

$$C_A = \frac{P_A}{RT} = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_o} - ax}{V} = \frac{N_{A_o}}{V} - \frac{a}{\Delta n}\cdot\frac{N - N_o}{V}$$

hay: $$p_A = C_A RT = p_{A_o} - \frac{a}{\Delta n}(P - P_o) \quad (2.3)$$

Phương trình (2.3) cho ta nồng độ hay áp suất riêng phần của tác chất A là hàm số theo áp suất tổng P tại thời điểm t, áp suất riêng phần ban đầu của A, p_{A_o} và áp suất tổng lúc ban đầu của hệ, P_o.

Tương tự ta có thể viết cho sản phẩm R:

$$p_R = C_R RT = p_{R_o} + \frac{r}{\Delta n}(P - P_o) \quad (2.4)$$

2.1.1 Phương pháp tích phân để xử lý số liệu

Phương pháp tích phân để xử lý số liệu gồm các bước sau:

1- Giả thiết cơ chế và phương trình vận tốc tương ứng:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(kC) \quad (2.5)$$

hay ở điều kiện nhiệt độ không đổi:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C) \quad (2.6)$$

nếu phương trình ở dạng (2.6) phương pháp dễ thực hiện hơn

2- Sắp xếp lại (2.6) cho:

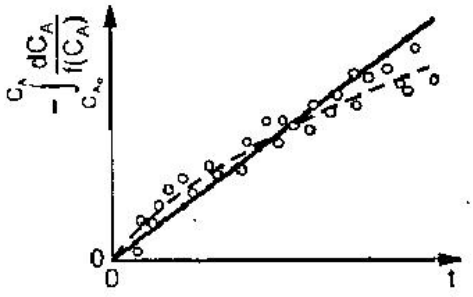
$$\frac{dC_A}{f(C_A)} = kdt$$

Hàm số $f(C)$ liên hệ đến nồng độ của các chất được biến đổi ra theo $f(C_A)$. Lấy tích phân:

$$-\int_{C_{A_o}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = F(C_A) = k\int_O^t dt = kt$$

3- Từ các giá trị thực nghiệm của nồng độ các chất, xác định giá trị hàm số $F(C_A)$ tại những thời điểm khác nhau.

4- Vẽ $F(C_A)$ theo t xem có được đúng đường thẳng không. Nếu đúng thì cơ chế đã chọn phù hợp với số liệu thực nghiệm.



Hình 2.1: Tìm phương trình vận tốc bằng phương pháp tích phân

5- Nếu số liệu cho không vẽ được đường thẳng, giả thiết cơ chế khác cho đến khi thích hợp.

$$F(C_A) = -\int_{C_{A_o}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)}$$

1- Phản ứng không thuận nghịch bậc 1 loại một phân tử

Xét phản ứng **A ⟶ sản phẩm**

Phương trình vận tốc phản ứng bậc 1 có dạng:

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A \qquad (2.7)$$

phân tách và lấy tích phân:

$$-\int_{C_{A_o}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k\int_0^t dt; \quad \text{hay} \quad -\ln\frac{C_A}{C_{A_o}} = kt \qquad (2.8)$$

Định nghĩa độ chuyển hóa, X_A là phần tác chất đã chuyển hóa thành sản phẩm.

$$N_A = N_{A_o}(1 - X_A) \qquad (2.9)$$

$$CA = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_o}(1 - X_A)}{V} = C_{A_o}(1 - X_A) \qquad (2.10)$$

và: $$-dC_A = C_{A_o} dX_A$$

Phương trình (2.7) trở thành:

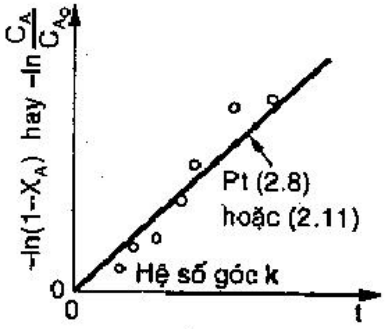
$$\frac{dXA}{dt} = k(1 - X_A); \quad \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = k\int_0^t dt; \quad -\ln(1 - X_A) = kt \qquad (2.11)$$

Vẽ $-\ln(1 - X_A)$ hay $\ln(C_A/C_{A_o})$ theo t sẽ được đường thẳng như hình 2.2.

Chú ý là phương trình:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k.C_A^{0,6}.C_B^{0,4}$$

được xem là phản ứng bậc 1 nhưng không dùng được phương pháp này. Do đó không phải tất cả các phản ứng bậc 1 đều xử lý được bằng phương pháp này.



Hình 2.2: Phản ứng bậc 1

2- Phản ứng không thuận nghịch bậc 2 loại hai phân tử

Xét phản ứng **A + B ⟶ sản phẩm**

Với phương trình vận tốc tương ứng là:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{-dC_B}{dt} = kC_AC_B \qquad (2.12)$$

Để ý rằng lượng A và B mất đi tại thời điểm bất kỳ là bằng nhau $C_{A_o}X_A = C_{B_o}X_B$ do đó ta có thể viết (2.12) theo X_A:

$$-r_A = C_{A_o}\frac{dX_A}{dt} = k(C_{A_o} - C_{A_o}X_A)(C_{B_o} - C_{A_o}X_A)$$

đặt $M = C_{B_o}/C_{A_o}$ là tỉ số mol ban đầu của hai tác chất:

$$-r_A = C_{A_o}\frac{dX_A}{dt} = kC_{A_o}^2(1-X_A)(M-X_A)$$

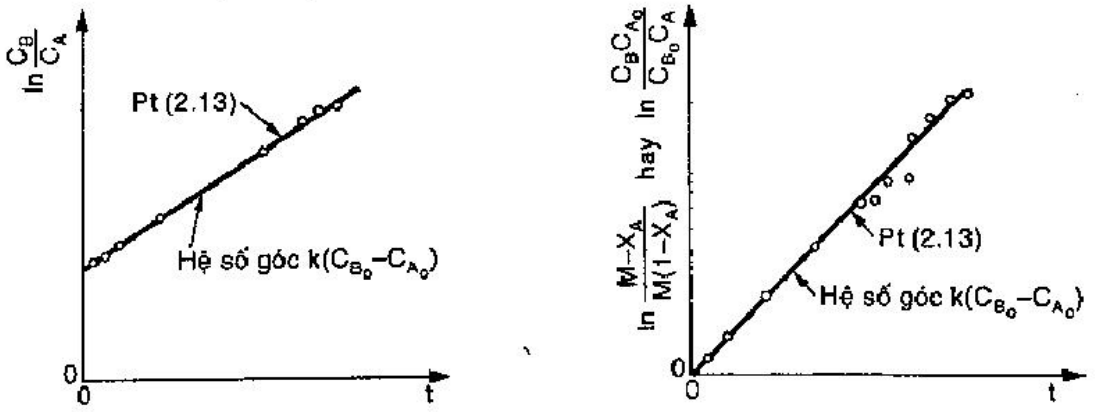
phân tách biến số và lấy tích phân:

$$\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)(M-X_A)} = kC_{A_o}\int_0^t dt$$

$$\ln\frac{1-X_B}{1-X_A} = \ln\frac{M-X_A}{M(1-X_A)} = \ln\frac{C_BC_{A_o}}{C_{A_o}C_A} = \ln\frac{C_B}{MC_A}$$

$$= C_{A_o}(M-1)kt = (C_{B_o} - C_{A_o})kt,\ M \neq 1 \qquad (2.13)$$

Hình 2.3 cho thấy hình vẽ $\ln(C_B/C_A))$ theo t, là đường thẳng có hệ số góc $k(C_{B_o} - C_{A_o})$ cho cho phản ứng bậc 2 loại hai phân tử.



***Hình 2.3:** Phản ứng bậc 2 loại hai phân tử*

Nếu $C_{B_o} \gg C_{A_o}$ thì C_B gần như không đổi trong suốt quá trình phản ứng, (2.13) sẽ trở thành (2.8) hoặc (2.11). Phản ứng bậc 2 khi đó gọi là giả bậc 1.

Lưu ý:

a) Trường hợp đặc biệt, tác chất được dùng theo tỉ lệ lượng hóa học, biểu thức tích phân vận tốc trở nên không xác định. Trường hợp này được xem giống như loại phản ứng sau:

2A ⟶ sản phẩm

phương trình vi phân bậc 2 có dạng:

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{A_o}^2 (1 - X_A)^2 \qquad (2.14a)$$

tích phân có dạng:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_o}} = \frac{1}{C_{A_o}} \frac{X_A}{1 - X_A} = kt \qquad (2.14b)$$

Vẽ $1/C_A$ theo t ta được đường thẳng có hệ số góc là k, tung độ gốc là $1/C_{A_o}$.

Trong thực tế ta chọn tỉ lệ nồng độ ban đầu của tác chất hoặc là bằng hoặc là khác xa với tỉ lệ lượng hóa học.

b) Trường hợp phản ứng

A + 2B ⟶ sản phẩm (2.15a)

là bậc 1 theo A và bậc 1 theo B, bậc tổng quát là 2:

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A C_B = kC_{A_o}^2 (1 - X_A)(M - 2X_A) \qquad (2.15b)$$

dạng tích phân là:

$$\ln \frac{C_B C_{A_o}}{C_{B_o} C_A} = \ln \frac{M - 2X_A}{M(1 - X_A)} = C_{A_o}(M - 2)kt, \quad M \neq 2 \qquad (2.15c)$$

tỉ lệ nồng độ ban đầu của tác chất bằng tỉ lệ lượng hóa học:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_o}} = \frac{1}{C_{A_o}} \frac{X_A}{1 - X_A} = 2kt, \quad M = 2 \qquad (2.15d)$$

3- Phản ứng không thuận nghịch bậc 3 loại ba phân tử

- Với phản ứng **A + B + D ⟶ sản phẩm**

Phương trình vận tốc là:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_D \qquad (2.16)$$

biểu diễn theo X_A:

$$C_{A_o}\frac{dX_A}{dt} = kC_{A_o}^3 (1-X_A)\ (\frac{C_{B_o}}{C_{A_o}} - X_A)\ (\frac{C_{D_o}}{C_{A_o}} - X_A)$$

Phương trình tích phân là:

$$\frac{1}{(C_{A_o}-C_{B_o})(C_{A_o}-C_{D_o})}\ln\frac{C_{A_o}}{C_A} + \frac{1}{(C_{B_o}-C_{D_o})(C_{B_o}-C_{A_o})}\ln\frac{C_{B_o}}{C_B} +$$

$$\frac{1}{(C_{D_o}-C_{A_o})(C_{D_o}-C_{B_o})}\ln\frac{C_{D_o}}{C_D} = kt \qquad (2.17)$$

Nếu $C_{D_o} \gg C_{A_o}, C_{B_o}$ phương trình trở về bậc 2, (2.17) trở thành (2.13).

Tất cả các phản ứng bậc 3 thường có dạng (2.18) và (2.19):

$$\mathbf{A + 2B \longrightarrow sản\ phẩm} \qquad (2.18a)$$

phương trình vận tốc: $$-\frac{dC_A}{dt} = kC_AC_B^2 \qquad (2.18b)$$

hay: $$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A_o}^2 (1-X_A)(M-2X_A)^2 \qquad (2.18c)$$

với $M = C_{B_o}/C_{A_o}$ tích phân cho:

$$\frac{(2C_{A_o}-C_{B_o})(C_{B_o}-C_B)}{C_{B_o}.C_B} + \ln\frac{C_{A_o}C_B}{C_{B_o}C_A} = (2C_{A_o}-C_{B_o})^2 kt \qquad (2.18d)$$

với $M \neq 2$; hay: $\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_o}^2} = 8kt$, với $M = 2$ (2.18e)

- Với phản ứng: $\mathbf{A + B \longrightarrow sản\ phẩm}$ (2.19a)

phương trình vận tốc: $$-\frac{dC_A}{dt} = kC_AC_B^2 \qquad (2.19b)$$

tích phân cho:

$$\frac{(C_{A_o}-C_{B_o})(C_{B_o}-C_B)}{C_{B_o}.C_B} + \ln\frac{C_{A_o}C_B}{C_{B_o}C_A} = (C_{A_o}-C_{B_o})^2 kt \qquad (2.19c)$$

với $M \neq 1$; hay: $\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_o}^2} = 2kt$, với $M = 1$

4. Phương trình vận tốc thực nghiệm có bậc n

Khi cơ chế phản ứng không biết, ta có thể thử số liệu thực nghiệm với phương trình vận tốc có dạng:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n \tag{2.20}$$

lấy tích phân: $$C_A^{1-n} - C_{A_o}^{1-n} = (n-1)kt,\ n \neq 1 \tag{2.21}$$

hay theo độ chuyển hóa X_A:

$$C_{A_o}^{1-n}\left[(1-X_A)^{1-n} - 1\right] = (n-1)kt \tag{2.22}$$

Bậc n không thể được xác định trực tiếp từ (2.21) hoặc (2.22) mà phải bằng phương pháp dò dẫm. Ta chọn giá trị của n và tính k. Giá trị nào của n làm biến đổi ít nhất giá trị của k thì đó là giá trị cần tìm của n.

5- Phản ứng bậc 0

Phản ứng bậc 0 khi vận tốc phản ứng độc lập với nồng độ của tác chất:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = k \tag{2.23}$$

Biểu thức tích phân:

$$C_{A_o} - C_A = C_{A_o} X_A = kt \tag{2.24}$$

cho thấy độ chuyển hóa tỉ lệ với thời gian.

Phản ứng bậc 0 thường được thấy trong động học xúc tác dị thể và báo hiệu là một phản ứng phức tạp đang xảy ra liên hệ đến một số giai đoạn xảy ra nối tiếp. Giai đoạn quyết định vận tốc là giai đoạn phản ứng phụ thuộc vào bề mặt xúc tác, xảy ra tương đối chậm và độc lập với nồng độ tác chất, do đó là bậc 0. Tuy nhiên nếu nồng độ tác chất đủ thấp thì giai đoạn phụ thuộc nồng độ cũng chậm cho đến một điểm mà tại đó các giai đoạn này chậm hơn giai đoạn cân bằng chúng trở thành giai đoạn kiểm soát và bậc phản ứng bắt đầu tăng lên từ 0.

6- Bậc tổng quát của phản ứng không thuận nghịch theo thời gian bán sinh $t_{1/2}$

Với một phản ứng không thuận nghịch thông thường:

$$\alpha A + \beta B + \ldots \longrightarrow \text{sản phẩm}$$

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b$$

Nếu các tác chất hiện diện theo tỉ lệ lượng hóa học, chúng sẽ giữ tỉ lệ đó trong suốt quá trình phản ứng. Như vậy với tác chất A và B tại thời điểm bất kỳ $C_B/C_A = \beta/\alpha$, do đó:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = kC_A^a \left(\frac{\beta}{\alpha}C_A\right)^b \ldots = k\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^b \ldots C_A^{a+b+\ldots}$$

hay:
$$\frac{-dC_A}{dt} = k'C_A^n \qquad (2.25)$$

Lấy tích phân với $n \neq 1$ được:

$$C_A^{1-n} - C_{A_o}^{1-n} = k'(n-1)t$$

Định nghĩa thời gian bán sinh $t_{1/2}$, là thời gian cần thiết để nồng độ tác chất giảm còn một nửa nồng độ ban đầu, ta được:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k'(n-1)}C_{A_o}^{1-n} \qquad (2.26)$$

Phương trình (2.26) cho thấy nếu vẽ $\log t_{1/2}$ theo $\log C_{A_o}$ ta được đường thẳng có hệ số góc bằng $1-n$.

Phương pháp thời gian bán sinh cần thực hiện một loạt thí nghiệm, mỗi thí nghiệm ứng với nồng độ ban đầu khác nhau cho thấy rằng độ chuyển hóa trong một khoảng thời gian cho trước tăng theo nồng độ với bậc phản ứng lớn hơn một, giảm theo nồng độ với bậc phản ứng nhỏ hơn một và độc lập với nồng độ đầu cho phản ứng bậc 1.

7- Phản ứng song song không thuận nghịch

Xét trường hợp đơn giản nhất:

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{R}; \quad \mathbf{A} \xrightarrow{k_2} \mathbf{S}$$

Phương trình vận tốc biến đổi của ba cấu tử:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1C_A + k_2C_A = (k_1+k_2)C_A \qquad (2.27)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1C_A \qquad (2.28)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2C_A \qquad (2.29)$$

Trong những phản ứng loại này, theo dõi nồng độ của một cấu tử không xác định được phương trình vận tốc mà phải theo dõi nồng độ của hai chất, nồng độ của chất thứ ba suy ra từ biểu thức cân bằng vật chất $C_A + C_R + C_S = const$ tại mọi thời điểm.

Phương trình (2.27) cho:

$$-\ln\frac{C_A}{C_{A_o}} = (k_1 + k_2)t \tag{2.30}$$

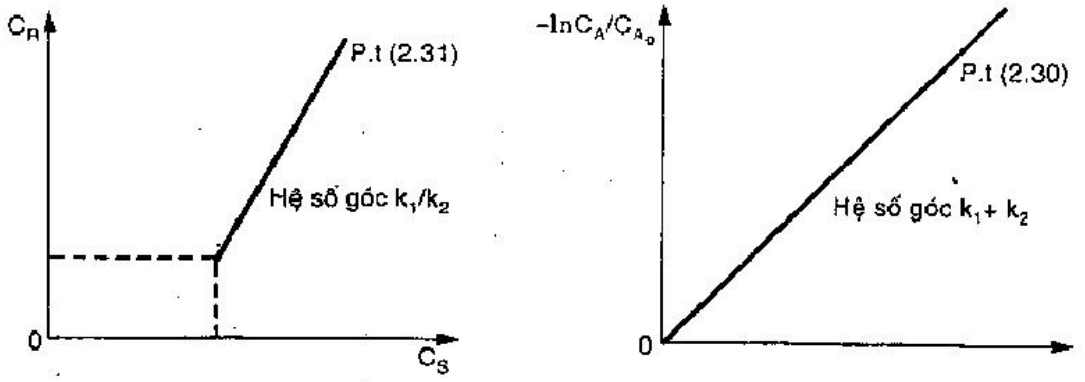
Vẽ $-\ln(C_A/C_{A_o})$ theo t xác định được $k_1 + k_2$ chia (2.28) với (2.29) được:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2}$$

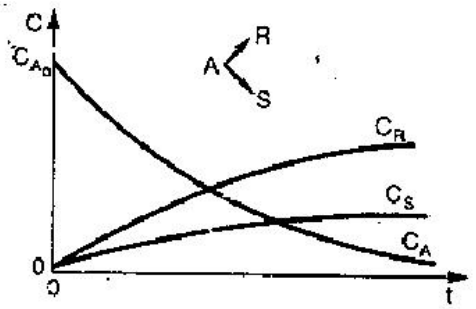
tích phân được:

$$\frac{C_R - C_{R_o}}{C_S - C_{S_o}} = \frac{k_1}{k_2} \tag{2.31}$$

Kết quả này được trình bày trên hình 2.4. Hệ số góc đường biểu diễn C_R theo C_S cho ta k_1/k_2. Biết k_1/k_2 và $k_1 + k_2$ ta xác định được k_1, k_2. Đường biểu diễn nồng độ – thời gian cho ba chất trong bình phản ứng gián đoạn khi $C_{R_o} = C_{S_o} = 0$ và $k_1 > k_2$ (xem H.2.5).



***Hình 2.4:** Phản ứng song song*



***Hình 2.5:** Đường biểu diễn nồng độ – thời gian cho phản ứng song song*

8- Phản ứng xúc tác đồng thể

Giả sử cho rằng vận tốc phản ứng xúc tác đồng thể là tổng vận tốc phản ứng xúc tác và không xúc tác:

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{R}; \quad \mathbf{A} + \mathbf{C} \xrightarrow{k_2} \mathbf{R} + \mathbf{C}$$

với phương trình vận tốc tương ứng:

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_1 = k_1 C_A; \quad -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_2 = k_2 C_A C_C$$

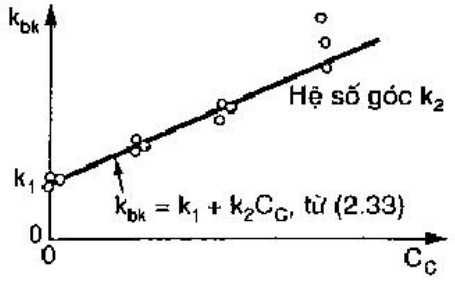
Điều này có nghĩa là phản ứng cũng tiến hành ngay cả khi không có xúc tác và vận tốc phản ứng xúc tác tỉ lệ với nồng độ chất xúc tác. Vận tốc phản ứng tổng quát của A là:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A C_C = (k_1 + k_2 C_C) C_A \qquad (2.32)$$

Lấy tích phân với nồng độ chất xúc tác không đổi:

$$-\ln\frac{C_A}{C_{A_o}} = -\ln(1 - X_A) = (k_1 + k_2 C_C)t = k_{bk} t \qquad (2.33)$$

Thực hiện một loạt thí nghiệm với các nồng độ chất xúc tác khác nhau cho ta xác định được k_1 và k_2 bằng cách vẽ k_{bk} theo nồng độ chất xúc tác.



Hình 2.6: Hằng số vận tốc cho phản ứng xúc tác đồng thể

9- Phản ứng tự xúc tác

Phản ứng tự xúc tác là loại phản ứng trong đó sản phẩm của phản ứng tác động như là chất xúc tác. Dạng đơn giản nhất là **A + R** ⟶ **R + R**, với phương trình vận tốc là:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A C_R$$

Tổng số mol của A và R không đổi khi phản ứng tiến hành. Tại thời điểm bất kỳ ta có thể viết: $C_o = C_A + C_R = C_{A_o} + C_{R_o} = const$

Như vậy phương trình vận tốc trở thành:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = kC_A(C_o - C_A) \tag{2.34}$$

$$\frac{-dC_A}{C_A(C_o - C_A)} = \frac{-1}{C_o}\left(\frac{dC_A}{C_A} + \frac{dC_A}{C_o - C_A}\right) = kdt$$

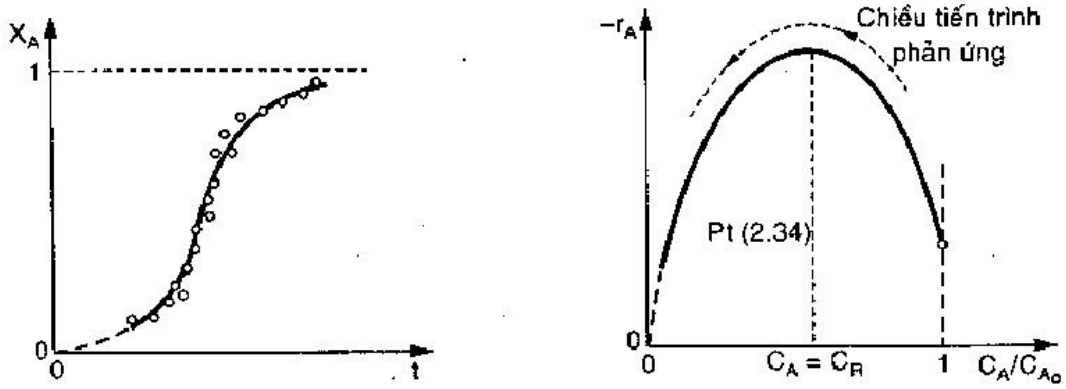
lấy tích phân được:

$$\ln\frac{C_{A_o}(C_o - C_A)}{C_A(C_o - C_{A_o})} = \ln\frac{C_{A_o}C_R}{C_A C_{R_o}} = C_o kt = (C_{A_o} + C_{R_o})kt \tag{2.35}$$

Biểu diễn theo tỉ lệ nồng độ tác chất ban đầu $M = C_{R_o}/C_{A_o}$ và độ chuyển hóa của A ta được:

$$\ln\frac{M + X_A}{M(1 - X_A)} = C_{A_o}(M + 1)kt = (C_{A_o} + C_{R_o})kt \tag{2.36}$$

Phản ứng thường bắt đầu với một lượng nhỏ R, và tăng dần với sự tăng R. Mặt khác nồng độ A giảm nên vận tốc sẽ biến thiên theo dạng đường parabol như hình 2.7.



Hình 2.7: Đường biểu diễn X_A theo t và vận tốc – nồng độ cho phản ứng tự xúc tác

Để xác định xem phản ứng có thuộc loại tự xúc tác, vẽ đường biểu diễn của $\ln\frac{C_{A_o}C_R}{C_{R_o}C_A}$ hay $\ln\frac{M - X_A}{M(1 - X_A)}$ theo t nếu là đường thẳng (qua gốc tọa độ) thì đúng và có hệ số góc là kC_o.

10- Phản ứng nối tiếp không thuận nghịch

Xét phản ứng nối tiếp bậc 1 loại một phân tử $\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{R} \xrightarrow{k_2} \mathbf{S}$

Phương trình vận tốc biến đổi của ba cấu tử lần lượt là:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \tag{2.37}$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \tag{2.38}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \tag{2.39}$$

giả sử ban đầu không có R và S, nồng độ đầu của A là C_{A_o}, lấy tích phân (2.37) được:

$$-\ln\frac{C_A}{C_{A_o}} = k_1 t \quad \text{hay} \quad C_A = C_{A_o} e^{-k_1 t} \tag{2.40}$$

thay (2.40) vào (2.38) được:

$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{A_o} e^{-k_1 t} \tag{2.41}$$

đây là phương trình vi phân tuyến tính bậc 1 có dạng:

$$\frac{dy}{dx} + Py = Q$$

nhân với thừa số tích phân $e^{\int P dx}$, lời giải là:

$$ye^{\int P dx} = \int Q e^{\int P dx} dx + const$$

Áp dụng vào (2.41) với thừa số tích phân là $e^{k_2 t}$. Hằng số tích phân xác định được là $-k_1 C_{A_o}(k_2 - k_1)$ từ điều kiện biên là $C_{R_o} = 0$ tại $t = 0$ và biểu thức tính nồng độ R là:

$$C_R = k_1 C_{A_o} \left(\frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}\right) \tag{2.42}$$

Cân bằng vật chất tại một thời điểm bất kỳ là:

$$C_{A_o} = C_A + C_R + C_S$$

thay (2.40) và (2.41) vào ta được:

$$C_S = C_{A_o}\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}\right)$$

Nếu $k_2 \gg k_1$: $\quad C_S = C_{A_o}(1 - e^{-k_1 t})$

hằng số vận tốc k_1 hay giai đoạn 1 quyết định vận tốc:

Nếu $k_1 \gg k_2$: $C_S = C_{A_o}(1-e^{-k_2 t})$

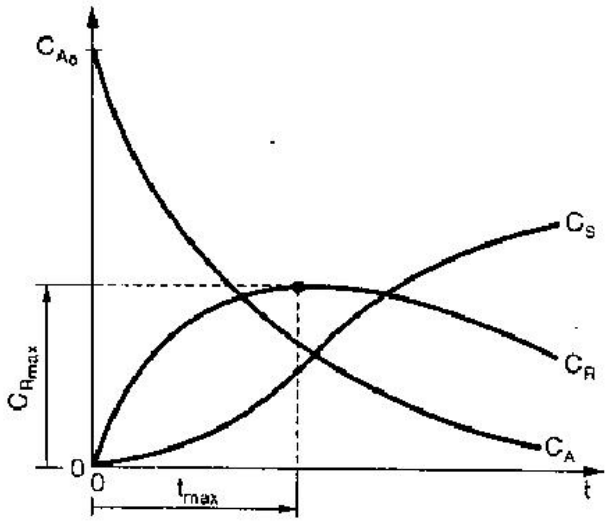
hằng số vận tốc k_2 hay giai đoạn 2 quyết định vận tốc.

Ngoài ra giá trị của k_1 và k_2 còn quyết định thời điểm và giá trị nồng độ R khi đạt cực đại. Lấy vi phân (2.42) và cho bằng không. Xác định được thời gian từ lúc bắt đầu phản ứng đến khi R đạt cực đại là:

$$t_{max} = \frac{1}{k_{\log tb}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \tag{2.44}$$

và giá trị cực đại của R là:

$$\frac{C_{R_{max}}}{C_{A_o}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)} \tag{2.45}$$



Hình 2.8: *Đường biểu diễn nồng độ thời gian cho phản ứng nối tiếp bậc 1*

Sau đây là những hướng dẫn để khảo sát động học của phản ứng nối tiếp trong đó bậc của từng phản ứng chưa biết.

1- Trước tiên xét xem phản ứng có là không thuận nghịch không bằng cách xem một tác chất bất kỳ hoặc chất trung gian hiện diện trong hỗn hợp sau một khoảng thời gian dài.

2- Nếu phản ứng là không thuận nghịch, xét đường cong nồng độ – thời gian cho các tác chất, từ đó suy ra bậc phản ứng và hằng số vận tốc cho giai đoạn 1.

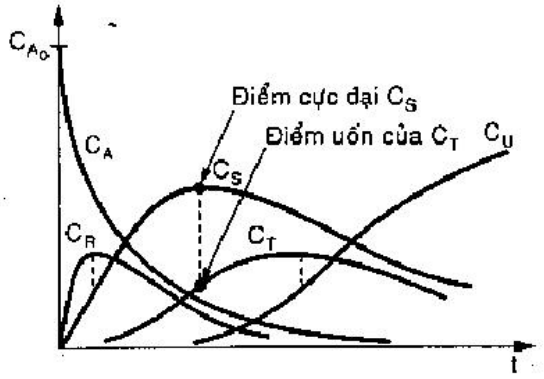
3- Tìm xem nồng độ cực đại của chất trung gian biến đổi như thế nào theo nồng độ tác chất. Ví dụ, nếu giai đoạn 1 có bậc 1 và $C_{R_{max}}$ độc lập với C_{A_o} thì giai đoạn 2 cũng có bậc 1. Tuy nhiên nếu $C_{R_{max}}/C_{A_o}$ giảm khi C_{A_o} tăng (sự tiêu thụ R nhanh hơn sự thành lập) như vậy giai đoạn 2 sẽ có bậc lớn hơn giai đoạn 1. Tương tự, nếu $C_{R_{max}}/C_{A_o}$ tăng khi C_{A_o} tăng, giai đoạn 2 có bậc thấp hơn giai đoạn 1.

Việc phân tích sẽ khó hơn nếu phản ứng xảy ra thuận nghịch và có bậc lớn hơn 1

Với những phản ứng nối tiếp gồm nhiều giai đoạn hơn.

$$\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{R} \longrightarrow \mathbf{S} \longrightarrow \mathbf{T} \longrightarrow \mathbf{U}$$

việc khảo sát cũng tương tự tuy nhiên rườm rà hơn.



Hình 2.9: Đường biểu diễn nồng độ – thời gian cho phản ứng nối tiếp bậc 1

11- Phản ứng thuận nghịch bậc 1

Mặc dù không có phản ứng nào xảy ra hoàn toàn, nhưng ta có thể xem đó là phản ứng không thuận nghịch vì hằng số cân bằng có giá trị lớn. Đó là những phản ứng ta đã xét. Bây giờ ta xét những phản ứng xảy ra không hoàn toàn, đầu tiên là trường hợp đơn giản nhất:

$$\mathbf{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{R} \qquad K_c = K = \text{hằng số cân bằng}$$

Bắt đầu với C_{A_o} và C_{R_o}, phương trình vận tốc là:

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{-dC_A}{dt} = C_{A_o}\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$= k_1 (C_{A_o} - C_{A_o} X_A) - k_2 (C_{R_o} + C_{A_o} X_A) \qquad (2.46)$$

Khi cân bằng $dC_A/dt = 0$. Từ (2.46) ta xác định được độ chuyển hóa của A khi đạt cân bằng:

$$X_{A_e} = \frac{K_c - C_{R_o}/C_{A_o}}{K_c + 1} \tag{2.47}$$

với:
$$K_c = \frac{C_{R_e}}{C_{A_e}} = \frac{C_{R_o} + C_{A_o} X_{A_e}}{C_{A_o} - C_{A_o} X_{A_e}} = \frac{k_1}{k_2} \tag{2.48}$$

Kết hợp các phương trình (2.46), (2.47) và (2.48) để khử C_{R_o} và C_{R_e} ta được phương trình vận tốc theo độ chuyển hóa cân bằng:

$$\frac{dX_A}{dt} = (k_1 + k_2)(X_{A_e} - X_A) \tag{2.49}$$

Với độ chuyển hóa được xác định theo X_{A_e}, ta có thể xem đây là phản ứng giả bậc 1 và phương trình tích phân cho:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{A_e}}\right) = -\ln\frac{C_A - C_{A_e}}{C_{A_o} - C_{A_e}} = k_1\left(1 + \frac{1}{K_C}\right)t = (k_1 + k_2)\,t \tag{2.50}$$

Vẽ đường biểu diễn $-\ln(1 - X_A/X_{A_e})$ theo t ta được đường thẳng có hệ số góc $k_1(1 + 1/K_c)$.

Phản ứng thuận nghịch có thể xem là không thuận nghịch nếu nồng độ dựa trên $C_{A_o} - C_{A_e}$, hay độ chuyển hóa dựa trên độ chuyển hóa cân bằng. Nói cách khác, phản ứng không thuận nghịch là trường hợp đặc biệt của phản ứng thuận nghịch khi $C_{A_e} = 0$ hay $X_{A_e} = 1$ hay $K_c \to \infty$.

12- Phản ứng thuận nghịch bậc 2

Với phản ứng thuận nghịch bậc 2 loại hai phân tử ta có giới hạn trong trường hợp $C_{A_o} = C_{B_o}$ và $C_{R_o} = C_{S_o}$, dạng tích phân của phương trình vận tốc được giải bằng đồ thị với một trong hai loại phản ứng:

$$\mathbf{A + B} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{R + S}; \qquad \mathbf{2A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{2R} \tag{2.51}$$

dạng tích phân phương trình vận tốc là:

$$\ln\frac{X_{A_e}-(2X_{A_e}-1)X_A}{X_{A_e}-X_A} = 2\frac{k_1}{\sqrt{K_c}}C_{A_o}t = 2k_1(\frac{1}{X_{A_e}}-1)C_{A_o}t \qquad (2.52)$$

Với phản ứng có dạng: $\mathbf{2A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{R+S}$ (2.53)

dạng tích phân là:

$$\ln\frac{X_{A_e}-(2X_{A_e}-1)X_A}{X_{A_e}-X_A} = \frac{k_1}{\sqrt{K_c}}C_{A_o}t = 2k_1(\frac{1}{X_{A_e}}-1)C_{A_o}t \qquad (2.54)$$

và với phản ứng có dạng: $\mathbf{A+B} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{2R}$

dạng tích phân là:

$$\ln\frac{X_{A_e}-(2X_{A_e}-1)X_A}{X_{A_e}-X_A} = 4\frac{k_1}{\sqrt{K_c}}C_{A_o}t = 2k_1(\frac{1}{X_{A_e}}-1)C_{A_o}t \qquad (2.55)$$

Trong tất cả các trường hợp vẽ $\ln\frac{X_{A_e}-(2X_{A_e}-1)X_A}{X_{A_e}-X_A}$ theo t ta được đường thẳng.

2.1.2 Phương pháp vi phân để xử lý số liệu

Phương pháp vi phân để xử lý số liệu gồm những bước sau:

1- Giả thiết cơ chế và từ đó viết được phương trình vận tốc ở nhiệt độ không đổi.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C)$$

2- Từ đường cong thực nghiệm nồng độ – thời gian ta xác định $-(dC_A/dt)$ tại những thời điểm khác nhau.

3- Tại những thời điểm đã chọn lập bảng giá trị nồng độ của tác chất và sản phẩm khác nhau, $-(dC_A/dt)$, từ đó xác định giá trị của hàm số $f(C)$.

4- Vẽ $-(dC_A/dt)$ theo $f(C)$, nếu được đường thẳng thì phương trình vận tốc ban đầu phù hợp với thực nghiệm.

5- Nếu không được đường thẳng qua gốc tọa độ, giả thiết lại cơ chế khác.

2.2 BÌNH PHẢN ỨNG GIÁN ĐOẠN CÓ THỂ TÍCH THAY ĐỔI

Dạng tổng quát của phương trình vận tốc biến đổi của cấu tử i khi thể tích biến đổi hoặc không biến đổi là:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{V}\frac{d(C_iV)}{dt} = \frac{VdC_i + C_idV}{Vdt} \tag{2.56}$$

hay

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V}\frac{dV}{dt} \tag{2.57}$$

Với trường hợp thể tích V không đổi, số hạng thứ hai biến mất, với trường hợp thể tích V thay đổi, ta giới hạn vào trường hợp thể tích của hỗn hợp phản ứng thay đổi tuyến tính theo độ chuyển hóa.

$$V = V_o\ (1+\varepsilon_A X_A) \tag{2.58}$$

với ε_A là phần thể tích biến đổi từ khi chưa chuyển hóa đến khi chuyển hóa hoàn toàn. Như vậy:

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_{A=1}} - V_{X_{A=0}}}{V_{X_{A=0}}} \tag{2.59}$$

Ví dụ với phản ứng pha khí đẳng nhiệt: $\mathbf{A \longrightarrow 4R}$

hỗn hợp ban đầu là tác chất A nguyên chất:

$$\varepsilon_A = \frac{4-1}{1} = 3$$

nhưng nếu hỗn hợp ban đầu có 50% khí trơ, như vậy hai thể tích hỗn hợp ban đầu khi phản ứng hoàn toàn sẽ được 5 thể tích, vậy:

$$\varepsilon_A = \frac{5-2}{2} = 1{,}5$$

Do đó ta chú ý là ε_A bao gồm hệ số lượng hóa học và sự hiện diện của khí trơ.

với:

$$N_A = N_{A_o}(1 - X_A)$$

Kết hợp với (2.58):

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_o}(1-X_A)}{V_o\ (1+\varepsilon_A X_A)} = C_{A_o}\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A} \tag{2.60}$$

Phương trình (2.60) là biểu thức trình bày mối liên hệ nồng độ – độ chuyển hóa cho hệ có thế tích thay đổi (khối lượng riêng thay

đổi). Điều này phù hợp với các điều kiện thực tế cho các hệ đẳng áp, đẳng nhiệt trong đó không xảy ra phản ứng nối tiếp và cho nhiều hệ không đẳng nhiệt.

Như vậy (2.57) được viết cho tác chất A là:

$$r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{V_o(1+\varepsilon_A X_A)}\cdot\frac{N_{A_o}\,d(1-X_A)}{dt} = \frac{C_{A_o}}{1+\varepsilon_A X_A}\frac{dX_A}{dt} \quad (2.61)$$

Khi $\varepsilon_A = 0$, (2.61) trở thành (2.1).

Phản ứng được theo dõi một cách tiện lợi bằng cách xác định liên tục sự biến đổi thể tích của hệ theo thời gian. Sự biến đổi thể tích ΔV được đổi thành độ chuyển hóa theo (2.58) để áp dụng vào (2.61). Các biểu thức này áp dụng vào tất cả thành phần của các chất có hoặc không có sự hiện diện của khí trơ.

1- Phương pháp vi phân

Phương pháp vi phân trong trường hợp này giống như trường hợp thể tích không đổi nhưng thay $\frac{-dC_A}{dt}$ bằng $\frac{C_{A_o}}{1+\varepsilon_A X_A}\frac{dX_A}{dt}$.

2- Phương pháp tích phân

a) Phản ứng bậc 0

Trong phản ứng bậc 0 vận tốc phản ứng độc lập với nồng độ tác chất.

$$-\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = \frac{C_{A_o}}{1+\varepsilon_A X_A}\frac{dX_A}{dt} = k \quad (2.62)$$

dạng tích phân là:

$$C_{A_o}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{1+\varepsilon_A X_A} = \frac{C_{A_o}}{\varepsilon_A}\ln(1+\varepsilon_A X_A) = \frac{C_{A_o}}{\varepsilon_A}\ln\frac{V}{V_o} = kt \quad (2.63)$$

Vẽ $\ln(1+\varepsilon_A X_A)$ hay $\ln(V/V_o)$ theo t ta được đường thẳng có hệ số góc $k\varepsilon_A/C_{A_o}$. Tùy thuộc ε_A dương hay âm mà đường biểu diễn nằm trên hay dưới trục hoành.

b) Phản ứng bậc 1

Phương trình vận tốc phản ứng bậc 1 loại một phân tử là:

$$\frac{-1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_A \quad (2.64)$$

$$\frac{C_{A_o}}{1+\varepsilon_A X_A}\frac{dX_A}{dt} = \frac{kC_{A_o}(1-X_A)}{1+\varepsilon_A X_A} \quad (2.65)$$

Dạng tích phân là:

$$-\ln(1-X_A) = kt \quad (2.66)$$

hay biểu diễn theo thể tích tổng cộng của hệ:

$$-\ln(1-\frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_o}) = kt \quad (2.67)$$

So sánh (2.66) với (2.11) ta thấy trong cả hai trường hợp độ chuyển hóa là giống nhau, tuy nhiên nồng độ của các chất là khác nhau. Bình phản ứng ở áp suất không đổi có nồng độ của tác chất thấp hơn trong bình phản ứng có thể tích không đổi nếu $\varepsilon_A > 0$ và ngược lại cao hơn nếu $\varepsilon_A < 0$. Ngoài ra ứng với cùng một điều kiện nhập liệu ở áp suất bất kỳ sự biến thiên của độ chuyển hóa theo áp suất ở bình đẳng tích và sự biến thiên của độ chuyển hóa theo thể tích ở bình đẳng áp là luôn luôn giống nhau cho phản ứng bậc 1.

c) Phản ứng bậc 2: với phản ứng bậc 2 có dạng:

$$\mathbf{2A \longrightarrow sản\ phẩm}$$

$$\mathbf{A + B \longrightarrow sản\ phẩm},\quad C_{A_o} = C_{B_o}$$

Phương trình vận tốc phản ứng là:

$$\frac{C_{A_o}}{1+\varepsilon_A X_A}\frac{dX_A}{dt} = kC_{A_o}^2(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A})^2 \quad (2.68)$$

Dạng tích phân là:

$$\int_0^{X_A}\frac{1+\varepsilon_A X_A}{(1-X_A)^2}dX_A = \frac{(1+\varepsilon_A)X_A}{1-X_A} + \varepsilon_A \ln(1-X_A) = kC_{A_o}t \quad (2.69)$$

d) Phản ứng bậc n: với phản ứng bậc n, phương trình vận tốc có dạng:

$$-\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_A^n = kC_{A_o}^n(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A})^n \quad (2.70)$$

dạng tích phân là:

$$\int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^{n-1}}{(1-X_A)^n}dX_A = C_{A_o}^{n-1}kt \quad (2.71)$$

2.3 NHIỆT ĐỘ VÀ VẬN TỐC PHẢN ỨNG

Ta đã khảo sát ảnh hưởng của nồng độ của tác chất trên vận tốc phản ứng tại một nhiệt độ cho trước và bây giờ ta sẽ xét đến vai trò của nhiệt độ trong vận tốc phản ứng thông qua hằng số vận tốc phản ứng với hàm số $f(C)$ thường không đổi theo nhiệt độ.

Với phản ứng sơ đẳng lý thuyết tiên đoán rằng hằng số vận tốc tùy thuộc nhiệt độ theo những cách sau:

1- Theo định luật Arrhénius:

$$k \alpha e^{-E/RT}$$

2- Theo lý thuyết va chạm hoặc trạng thái chuyển tiếp:

$$k \alpha T^m e^{-E/RT}$$

Vì $e^{-E/RT}$ biến đổi nhiều hơn T^m theo nhiệt độ nên sự biến đổi của hằng số vận tốc theo nhiệt độ thường được xác định theo phương trình Arrhénius.

$$k = k_o e^{-E/RT} \tag{2.72}$$

bằng cách vẽ $\ln K$ theo $1/T$.

Ví dụ 2.1: Xác định bậc phản ứng cho phản ứng phân hủy pha khí di-tert-butyl peroxide.

$$(CH_3)_3 COOC(CH_3)_3 \longrightarrow C_2H_6 + 2CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3$$

$$\mathbf{A \longrightarrow R + 2S}$$

Phản ứng được thực hiện trong bình kín gián đoạn đẳng nhiệt và ghi nhận áp suất tổng theo thời gian ở bảng 2.1 với Di-tert-butyl peroxide nguyên chất.

Bảng 2.1

Thời gian, *ph*	0,0	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0
Áp suất tổng, *mmHg*	7,5	10,5	12,5	15,8	17,9	19,4

Giải: Số liệu áp suất tổng được biến đổi thành độ chuyển hóa và phân tích số liệu độ chuyển hóa – thời gian hoặc biến đổi phương trình vận tốc theo biến số đo được.

Tổng quát: $$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = kC_A^n$$

với bình phản ứng gián đoạn thể tích không đổi:

$$C_A = C_{A_o}(1 - X_A)$$

hay $C_A = \frac{p_{A_o}[(P - P_o)/\Delta n)]}{RT}$, với $\Delta n = 2$ và $p_{A_o} = P_o$

$$C_A = \frac{3P_o - P}{2RT}$$

suy ra phương trình vận tốc theo áp suất tổng:

$$\frac{1}{2RT}\frac{dP}{dt} = k(\frac{3P_o - P}{2RT})^n$$

đặt $k' = k(2RT)^{1-n}$, nên: $$\frac{dP}{dt} = k'(3P_o - P)^n \quad (a)$$

Lấy logarit hai vế: $$\ln\frac{dP}{dt} = n\ln(3P_o - P) + \ln k' \quad (b)$$

• Giá trị dP/dt được tính bằng cách tính và vẽ $\Delta P/\Delta t$ là hàm số theo thời gian t. Đầu tiên tính tỉ số $\Delta P/\Delta t$ từ cột 1 và 2 của bảng 2.2. Kết quả được trình bày trong cột 3. Vẽ số liệu ở cột 3 theo số liệu cột 1 trên hình 2.11. Dùng vi phân diện tích bằng nhau (*equal - area differentiation*) xác định dP/dt trên đồ thị, kết quả cho ở cột 4.

Vẽ trên đồ thị hình 2.11 log-log $\frac{dP}{dt}$ theo $(3P_o - P)$ ta xác định được $n = 1$.

Bảng 2.2

t, *ph*	P, *mmHg*	$\frac{\Delta P}{\Delta t}$, *mmHg/ph*	$\frac{dP}{dt}$	$(3P_o - P)$, *mmHg*
0,0	7,5	36	1,44	15,0
2,5	10,5	1,20	0,95	12,0
5,0	12,5	0,80	0,74	10,0
10,0	15,8	0,66	0,53	6,7
15,0	17,9	0,42	0,34	4,6
20,0	19,4	0,30	0,25	3,1

và: $$k' = k(2RT)^{1-n} = k$$

Từ đồ thị suy ra: $k = 0,08ph^{-1}$

Vậy phương trình vận tốc là: $-\frac{dC_A}{dt} = (0,08ph^{-1})C_A$

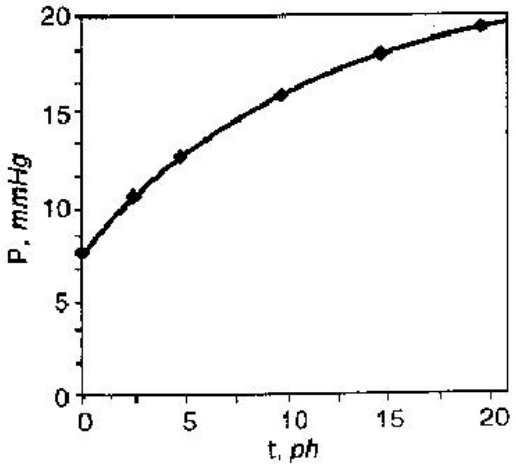
Ví dụ 2.2: Dùng phương pháp tích phân để xác định phương trình vận tốc cho phản ứng ở **ví dụ 2.1**.

Giải: Với bình phản ứng gián đoạn có thể tích không đổi:

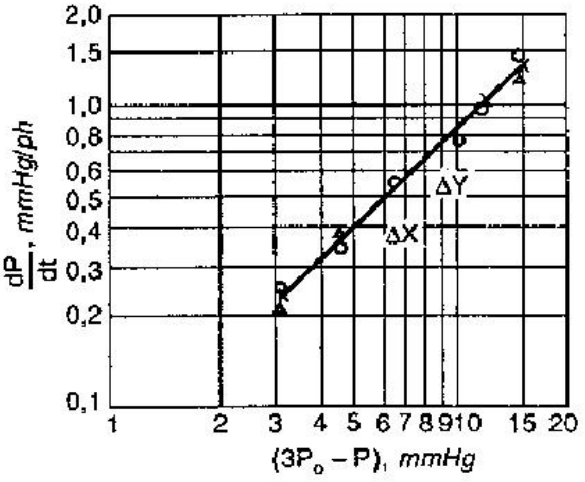
$$\frac{dP}{dt} = k'(3P_o - P)^n \quad (a)$$

Giả sử ta thử với $n = 0$: $$\frac{dP}{dt} = k' \quad (b)$$

Biểu thức tích phân: $$P = P_o + k't \quad (c)$$



Hình 2.10



Hình 2.11

Nếu bậc 0 là đúng thì vẽ P theo t sẽ được đường thẳng. Số liệu cho ở bài 2.1 để vẽ P theo t (H.2.10). Kết quả cho P không tuyến tính theo t. Vậy bậc phản ứng không bằng không.

Giả sử ta thử với $n = 2$

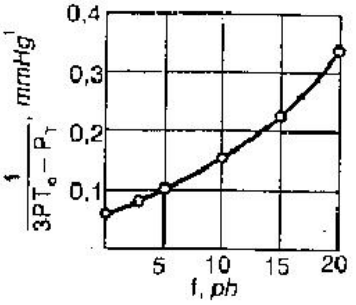
$$\frac{dP}{dt} = k'(3P_o - P)^2$$

Biểu thức tích phân là:

$$\frac{1}{3P_o - P} - \frac{1}{2P_o} = k't \quad (d)$$

Nếu bậc phản ứng bằng 2, ta vẽ $\frac{1}{3P_o - P}$ theo t sẽ được đường thẳng.

Từ hình 2.12, ta thấy đường biểu diễn $\frac{1}{3P_o - P}$ theo t không là đường thẳng nên phản ứng không phải bậc 2.



Hình 2.12

Bảng 2.3

t, *ph*	P, *mmHg*	$3P_o - P$, *mmHg*	$\frac{1}{3P_o - P}$, $mmHg^{-1}$
0,0	7,5	15,0	0,0667
2,5	10,5	12,0	0,0833
5,0	12,5	10,0	0,1000
10,0	15,8	6,7	0,1493
15,0	17,9	4,6	0,2174
20,0	19,4	3,1	0,3226

Cuối cùng, giả sử $n = 1$

$$\frac{dP}{dt} = k'(3P_o - P)$$

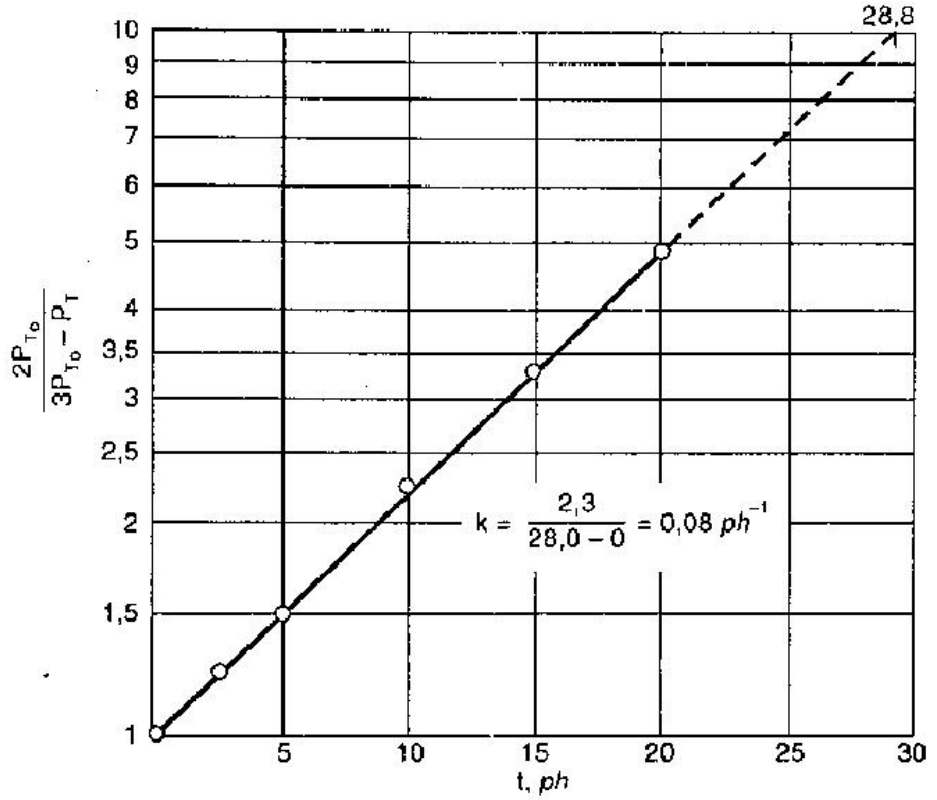
Biểu thức tích phân cho:

$$\ln\frac{2P_o}{3P_o - P} = k't$$

Bảng 2.4

t, *ph*	P, *mmHg*	$\frac{2P_o}{3P_o - P}$
0,0	7,5	1,00
2,5	10,5	1,25
5,0	12,5	1,50
10,0	15,8	2,24
15,0	17,9	3,26
20,0	19,4	4,84

Kết quả được cho trên đồ thị hình 2.13.



Hình 2.13

Ví dụ 2.3: Quá trình hòa tan dolomit, carbonat magnesium calci, trong acid clorhydric là một phản ứng có tầm quan trọng đặc biệt trong khai thác dầu quặng dolomit. Dầu được chứa trong lỗ xốp vật liệu carbonat phải chảy qua các lỗ xốp nhỏ. HCl được bơm vào giếng để hòa tan vật liệu carbonat nhằm mở rộng lỗ xốp, dầu và khí có thể chảy ra nhanh hơn do đó tăng sản lượng giếng dầu. Phản ứng hòa tan như sau:

$$4HCl + CaMg(CO_3)_2 \longrightarrow Mg^{2+} + Ca^{2+} + 4Cl^- + 2CO_2 + 2H_2O$$

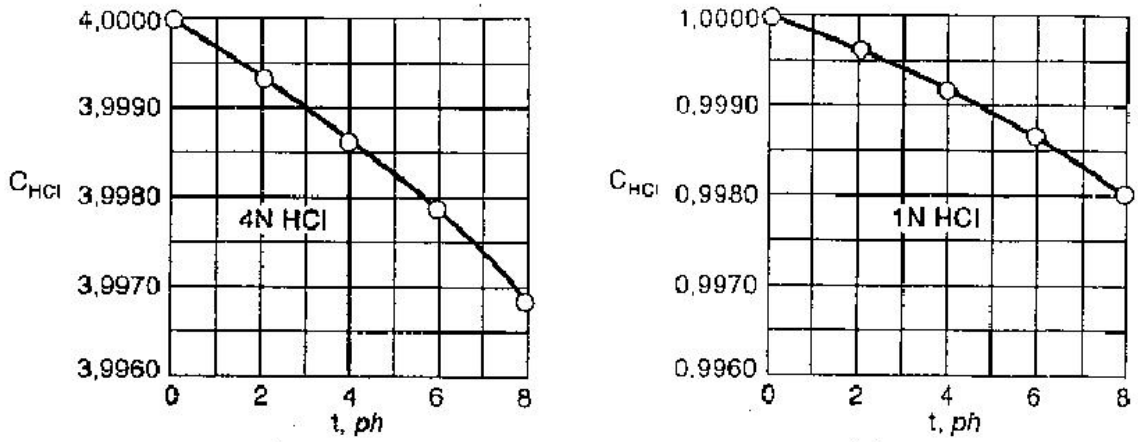
Nồng độ HCl tại những thời điểm khác nhau được xác định bằng quang phổ hấp thu nguyên tử các ion calci và magnesium.

Xác định tốc độ phản ứng theo HCl từ số liệu trên hình 2.14 cho phản ứng gián đoạn. Giả sử phản ứng chỉ phụ thuộc vào nồng độ HCl và có bậc n.

Giải: Phương trình vận tốc có dạng (với A ≡ HCl)

$$\left(\frac{-dC_A}{dt}\right)_o = kC_A^n \qquad (a)$$

lấy logarit hai vế: $\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A$ (b)



a) *Thí nghiệm 1* b) *Thí nghiệm 2*

Hình 2.14

Vi phân tại thời điểm $t = 0$ được xác định từ hệ số góc của đường biểu diễn nồng độ theo thời gian tại $t = 0$. Hình 2.14a,b cho:

dung dịch HCl 4N

$$-r_{A,O} = -\frac{3,9982 - 4,0000}{5 - 0}$$

$$= 3,6\times10^{-4}\ mol/l.ph$$

dung dịch HCl 1N

$$-r_{A,O} = -\frac{0,9987 - 1,0000}{6 - 0}$$

$$= 2,2\times10^{-4}\ mol/l.ph$$

Đổi vận tốc ra theo đơn vị diện tích và giây (cho biết 1 lít dung dịch (dd) tác dụng với $30cm^2$ chất rắn). Kết quả lần lượt là:

dd HCl 4N $\quad -r_{A,O} = 2,0\times10^{-7}\ mol/cm^2.s$

dd HCl 1N $\quad -r_{A,O} = 1,2\times10^{-7}\ mol/cm^2.s$

Nếu tiếp tục thực hiện theo cách này ta được các kết quả sau:

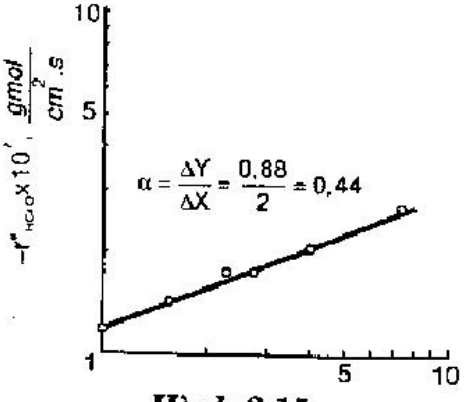
$C_{A,O}$, *(mol/cm³)*	1,0	4,0	2,0	0,1	0,5
$-r_{A,O}$, *(mol/cm².s)*.10^7	1,2	2,0	1,3	0,36	0,74

Kết quả được vẽ trên hình 2.15 cho kết quả bậc phản ứng bằng 0,44.

Tung độ gốc bằng $1,2\times10^{-7}$.

Vậy phương trình vận tốc là:

$$-r_A = (1,2\times10^{-7}\ \frac{mol^{0,6}.cm^{0,68}}{s})C_A^{0,44}$$



Hình 2.15

BÀI TẬP CHƯƠNG 2

2.1. Cho phản ứng phân hủy pha khí đồng thể bậc 0: **A** ⟶ **2,7R**, được thực hiện trong một bình phản ứng có thể tích không đổi với hỗn hợp ban đầu gồm 80% *A* và 20% khí trơ ta có kết quả ở bảng bên.

Thời gian, *h*	0	1
Áp suất tổng, *at*	1	1,5

a) Nếu hỗn hợp ban đầu có áp suất tổng là 10*at* gồm A nguyên chất không có khí trơ, xác định áp suất tổng sau 1*h*.

b) Nếu ban đầu *A* có áp suất riêng phần là 1*at*, khí trơ có áp suất riêng phần ban đầu là 9*at*. Xác định áp suất tổng sau 1*h*.

2.2. Phản ứng pha lỏng **A** ⟶ **R** + **S** xảy ra như sau:

Thời gian, *ph*	0	36	65	100	160	∞
C_A, *mol/l*	0,1823	0,1453	0,1216	0,1025	0,0795	0,0494

với C_{A_0} = 0,1823 *mol/l*; C_{R_0} = 0; C_{S_0} ≈ 55 *mol/l*. Tìm phương trình vận tốc cho phản ứng này.

2.3. Tìm bậc tổng quát của phản ứng không thuận nghịch:

$$2H_2 + 2NO \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

từ số liệu thí nghiệm trong một bình phản ứng có thể tích không đổi dùng lượng đẳng mol H_2O và NO

Áp suất tổng, *mmHg*	200	240	280	320	360
$t_{1/2}$, *s*	265	186	115	104	67

2.4. Vận tốc phản ứng este hóa của acetic acid và rượu với chất xúc tác là **HCl** ở 100°C như sau.

Phản ứng thuận: $-r_1 = k_1 C_H . C_{OH}, mol/l.ph$

với $k_1 = 4,76 \times 10^{-4}\ l/mol.ph$

Phản ứng nghịch: $r_2 = k_2 C_E . C_N, mol/l.ph$

với $k_2 = 1,63 \times 10^{-4}\ l/mol.ph$

trong đó: C_H - nồng độ của acetic acid; C_{OH} - nồng độ của rượu

C_E - nồng độ của ester; C_N - nồng độ của nước.

Hỗn hợp ban đầu gồm hai khối lượng bằng nhau: dung dịch 90% khối lượng acid với nước và dung dịch 95% khối lượng rượu

với nước. Với hỗn hợp phản ứng có thể tích xem như không đổi, tính độ chuyển hóa của acid thành ester tại những thời điểm khác nhau. Giả sử hòa tan hoàn toàn, tính độ chuyển hóa cân bằng

2.5. D.F Smith đã nghiên cứu phản ứng phân hủy pha khí của clorur sulfuryl, SO_2Cl_2 thành khí clor và khí SO_2 tại 279,2°C:

$$SO_2Cl_2 \longrightarrow Cl_2 + SO_2$$

Ở điều kiện thể tích của hỗn hợp không đổi, theo dõi áp suất tổng cộng theo thời gian phản ứng được kết quả sau:

t, *ph*	3,4	15,7	28,1	41,1	54,5	68,3	82,4	96,3
P_t, *mmHg*	325	335	345	355	365	375	385	395

Xác định phương trình vận tốc? Độ chuyển hóa 100% ở thời điểm vô cực.

2.6. Phản ứng phân hủy nhiệt oxide nitrous (N_2O) trong pha khí ở 1030*K* trong một bình phản ứng có thể tích không đổi với các áp suất ban đầu khác nhau của N_2O. Số liệu thời gian bán sinh nhận được như sau:

$(p_{N_2O})_o$, *mmHg*	52,5	139	290	360
$t_{1/2}$, *s*	860	470	255	212

Xác định phương trình vận tốc phù hợp với số liệu thực nghiệm trên.

2.7. Dung dịch diazobenzene phân hủy theo phản ứng không thuận nghịch sau:

$$C_6H_5N_2Cl_{(l)} \longrightarrow C_6H_5Cl_{(l)} + N_{2(k)}$$

Phản ứng xảy ra theo bậc 1. Trong một thí nghiệm ở 50°C nồng độ đầu của $C_6H_5N_2Cl$ là 10*g/l* và lượng N_2 được phóng thích như sau:

Thời gian phản ứng, *ph*	6	9	12	14	18	20	22	24	26	30
N_2 được phóng thích, cm^3 ở 50°C, 1at	19,3	26,0	32,6	36,0	41,3	43,3	45,0	46,5	48,4	50,3

Sự phân hủy hoàn toàn muối diazo phóng thích 58,3cm^3 khí nitrogen. Tính chính xác giá trị hằng số vận tốc phản ứng.

Chương **3**

PHƯƠNG TRÌNH THIẾT KẾ

Trong chương 3 ta sẽ tìm hiểu hai vấn đề chính:

1- Các khía cạnh tổng quát của phương trình thiết kế các loại bình phản ứng.

2- Cân bằng vật chất và năng lượng cho hai loại bình phản ứng lý tưởng.

Thiết kế thiết bị phản ứng là, xác định kích thước của thiết bị để đạt được một lượng sản phẩm mong muốn, đồng thời xác định nhiệt độ, áp suất và thành phần của hỗn hợp phản ứng (điều kiện điều hành) tại các phần khác nhau của thiết bị. Các số liệu cần thiết bao gồm điều kiện ban đầu (dòng nhập liệu) về nhiệt độ; áp suất; thành phần tác chất và phương pháp điều hành thiết bị: gián đoạn hay liên tục, đẳng nhiệt, đoạn nhiệt... Những điều kiện như vậy, cùng với suất lượng nhập liệu và sản phẩm gọi là điều kiện thiết kế. Thường thì có nhiều sự kết hợp giữa kích thước thiết bị phản ứng và điều kiện điều hành để thỏa mãn các điều kiện thiết kế.

Thiết kế tối ưu dựa trên nguyên liệu, chi phí ban đầu và chi phí điều hành và giá trị thương mại của sản phẩm cuối cùng. Vấn đề kiểm soát thiết bị phản ứng là xác định phương án thay đổi điều kiện điều hành để thiết bị phản ứng trở về điều kiện tối ưu càng nhanh càng tốt khi điều kiện ban đầu bị thay đổi (suất lượng, nồng độ...). Do đó ta phải chọn các điều kiện điều hành nào làm các yếu tố kiểm soát và phương án thay đổi chúng để đáp ứng các dao động sao cho có lợi nhất.

3.1 CÂN BẰNG VẬT CHẤT VÀ NĂNG LƯỢNG TỔNG QUÁT

1- Cân bằng vật chất

Cân bằng vật chất cho một tác chất được viết ở dạng tổng quát để có thể áp dụng cho một dạng thiết bị phản ứng bất kỳ. Trong một phân tố thể tích ΔV và phân tố thời gian Δt, dạng tổng quát là:

$$\begin{Bmatrix}\text{Lượng tác chất}\\ \text{nhập vào phân}\\ \text{tố thể tích}\end{Bmatrix}-\begin{Bmatrix}\text{Lượng tác chất}\\ \text{rời khỏi phân}\\ \text{tố thể tích}\end{Bmatrix}-\begin{Bmatrix}\text{Lượng tác chất}\\ \text{phản ứng trong}\\ \text{phân tố thể tích}\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}\text{Lượng tác chất}\\ \text{tích tụ trong}\\ \text{phân tố thể tích}\end{Bmatrix} \quad (3.1)$$

Hai số hạng đầu biểu diễn khối lượng (*mol*) của tác chất vào và ra khỏi phân tố thể tích trong khoảng thời gian Δt.

Số hạng thứ ba tùy thuộc vào vận tốc phản ứng trong phân tố thể tích ΔV có dạng là $r\Delta V.\Delta t$.

Số hạng thứ tư biểu diễn sự biến đổi sau cùng của lượng tác chất trong khoảng thời gian Δt gây nên bởi ba số hạng trên.

Chú ý, là r là phương trình vận tốc phản ứng hóa học khi không có trở lực vật lý (gradient nhiệt độ hay nồng độ) trong phân tố thể tích ΔV, với (3.1) ta có thể thay khối lượng bằng mol.

2- Cân bằng năng lượng

Cân bằng năng lượng nhằm mục đích xác định nhiệt độ tại mỗi vì trí trong thiết bị phản ứng (hay tại mỗi thời điểm nếu thiết bị hoạt động gián đoạn) để xác định đúng vận tốc tại điểm đó.

Với một phân tố thể tích ΔV và thời gian vi cấp Δt, phương trình bảo toàn năng lượng cho:

$$\begin{Bmatrix}\text{Năng lượng trong}\\ \text{các dòng vào}\\ \text{phân tố thể tích}\end{Bmatrix}-\begin{Bmatrix}\text{Năng lượng trong}\\ \text{các dòng ra khỏi}\\ \text{phân tố thể tích}\end{Bmatrix}-\begin{Bmatrix}\text{Năng lượng trao}\\ \text{đổi với môi}\\ \text{trường bên ngoài}\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}\text{Sự tích tụ}\\ \text{năng lượng trong}\\ \text{phân tố thể tích}\end{Bmatrix} \quad (3.2)$$

Sự khác biệt giữa số hạng thứ nhất và số hạng thứ hai phản ánh sự khác biệt nhiệt độ và thành phần của các dòng vào và dòng ra (ví dụ: nhiệt phản ứng).

Số hạng thứ ba phản ánh sự trao đổi năng lượng với môi trường ngoài thông qua diện tích bề mặt trao đổi nhiệt.

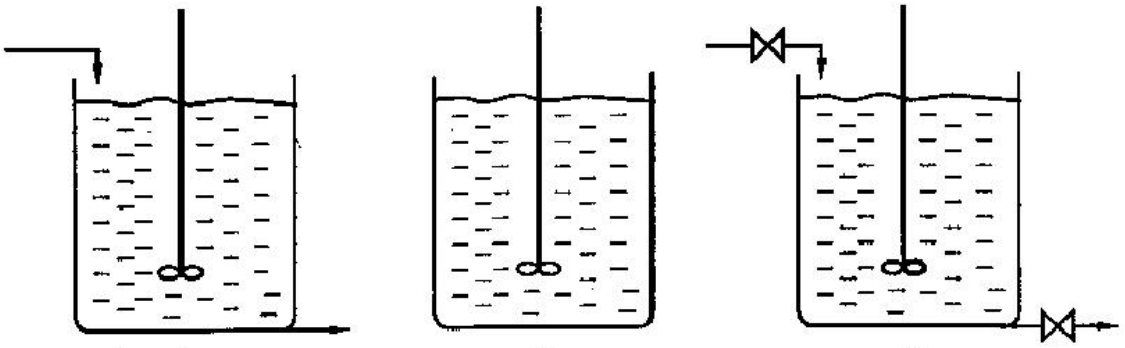
Lời giải (3.2) sẽ cho nhiệt độ là hàm số theo vị trí và/hay thời gian trong thiết bị phản ứng.

Dạng của (3.1) và (3.2) phụ thuộc vào loại thiết bị phản ứng và phương pháp vận hành. Trong đa số trường hợp, một hay nhiều số hạng của hai phương trình trên sẽ bằng không. Quan trọng hơn là khả năng giải các phương trình tùy thuộc trên các giả sử về các điều kiện khuấy trộn hay khuếch tán trong thiết bị phản ứng. Điều này giải thích ý nghĩa của việc phân loại thiết bị phản ứng gồm dạng khuấy và dạng ống.

3.2 THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KHUẤY TRỘN LÝ TƯỞNG

Thiết bị phản ứng khuấy trộn lý tưởng có ba cách vận hành là: vận hành liên tục (ổn định), gián đoạn và bán liên tục.

Đặc trưng của loại này là quá trình khuấy trộn hoàn toàn. Do đó, hỗn hợp phản ứng đồng nhất trong tất cả các phần của thiết bị và giống với dòng ra (sản phẩm). Điều này có ý nghĩa là, phân tố thể tích trong các phương trình cân bằng có thể được lấy là thể tích V của toàn thiết bị phản ứng. Ngoài ra thành phần và nhiệt độ tại đó phản ứng xảy ra bằng với thành phần và nhiệt độ của dòng ra.



Hình 3.1: Thiết bị phản ứng khuấy trộn lý tưởng
a) Liên tục; b) Gián đoạn; c) Bán liên tục

1- Hoạt động ổn định

Xét trường hợp đơn giản chỉ có một dòng nhập liệu và một dòng sản phẩm, tính chất của các dòng này không đổi theo thời gian, như vậy hai số hạng đầu của (3.1) là không đổi. Vì hỗn hợp phản ứng trong bình có nhiệt độ và thành phần đồng nhất, vận tốc phản ứng không đổi được xác định tại nhiệt độ và thành phần của dòng sản phẩm. Ngoài ra vì điều kiện hoạt động liên tục ổn định nên không có

tích tụ nên số hạng thứ tư bằng không. Vậy phương trình (3.1) viết cho trong khoảng thời gian Δt là:

$$F_{A_o}(1-X_{A_o})\Delta t - F_{A_o}(1-X_{A_f})\Delta t - (-r_A)_f V.\Delta t = 0$$

hay:
$$\frac{V}{F_{A_o}} = \frac{V}{\upsilon C_{A_o}} = \frac{X_{Af} -}{(-r_A)_f} \qquad (3.3)$$

với: X_{A_o}, X_{A_f} - độ chuyển hóa trước khi vào thiết bị và sau khi ra khỏi thiết bị của dòng nhập liệu; υ - lưu lượng của dòng nhập liệu.

Nếu dòng nhập liệu chứa cấu tử A chưa có chuyển hóa, $X_{A_o} = 0$ thì (3.3) thu gọn còn:

$$\frac{V}{F_{A_o}} = \frac{X_{A_f}}{(-r_A)_f} \qquad (3.4)$$

Để xác định nhiệt độ của dòng sản phẩm nhằm tính vận tốc phản ứng, ta viết phương trình cân bằng năng lượng cho toàn thể tích hỗn hợp phản ứng V. Số hạng thứ tư trong (3.2) bằng không. Chọn trạng thái chuẩn (nhiệt độ, thành phần, áp suất) để tính enthalpy.

Giả sử enthalpy (cho một đơn vị khối lượng *kJ/kg*) so với trạng thái chuẩn của nhập liệu là H_o và của dòng sản phẩm là H_f. Nếu gọi m_t là suất lượng tổng cộng của dòng nhập liệu (*kg/s*), số hạng thứ nhất và thứ hai của (3.2) là $m_t H_o \Delta t$ và $m_t H_f.\Delta t$, phương trình cân bằng năng lượng là:

$$m_t(H_o - H_f)\Delta t + KS(T_n - T_f)\Delta t = 0$$

hay:
$$m_t(H_o - H_f) + KS(T_n - T_f) = 0 \qquad (3.5)$$

Sự trao đổi nhiệt với môi trường ngoài được biểu diễn: Theo nhiệt độ môi trường ngoài T_n; nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng T_f; hệ số truyền nhiệt tổng quát K; diện tích bề mặt truyền nhiệt S.

Nhiệt phản ứng ΔH_r và vận tốc phản ứng $(-r_A)_f$ không xuất hiện trực tiếp trong (3.5).

Tuy nhiên, ảnh hưởng của các đại lượng này được phản ánh trong sự sai biệt enthalpy của dòng nhập liệu, và dòng sản phẩm do các dòng này có nhiệt độ và thành phần khác nhau. Để tính enthalpy H_f của dòng sản phẩm ta cần phải biết ΔH_r và $(-r_A)_f$. Để

tiện lợi thay: $(H_o - H_f)$ theo T; $(-r_A)_f$, ΔH_r. Xét sự biến đổi enthalpy khi nhập liệu từ nhiệt độ T_o biến đổi đến nhiệt độ T_f và sau đó phản ứng tạo thành sản phẩm được biểu diễn lần lượt như sau:

$$C_p(T_f - T_o) \quad \text{và} \quad (X_{A_f} - X_{A_o})\Delta H_r \frac{F_{A_o}}{m_t}$$

như vậy: $$H_f - H_o = C_p(T_f - T_o) + (X_{A_f} - X_{A_o})\Delta H_r \cdot \frac{F_{A_o}}{m_t}, \quad kJ/kg \qquad (3.6)$$

trong đó: ΔH_r - nhiệt phản ứng cho mỗi mol tác chất giới hạn A

F_{A_o} - suất lượng *mol* (*kmol/s*) của A đi vào bình.

Kết hợp (3.5) và (3.6) được:

$$m_t(T_o - T_f)C_p - (X_{Af} - X_{A_o})\Delta H_r \cdot F_{A_o} + KS(T_n - T_f) = 0 \qquad (3.7)$$

(3.7) có thể được biểu diễn theo vận tốc phản ứng thay vì độ chuyển hóa bằng cách thay (3.3) vào (3.7):

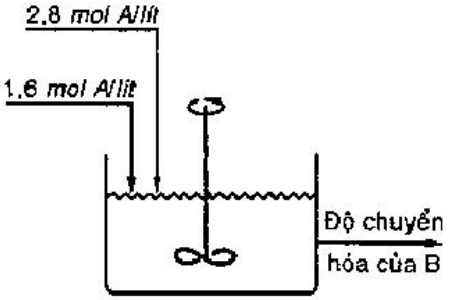
$$m_t(T_o - T_f)C_p - (-r_A)_f.V.\Delta H_r + KS(T_n - T_f) = 0 \qquad (3.8)$$

Các phương trình (3.5), (3.7), (3.8) là các dạng tương đương với nhau rất ích lợi cho việc thiết kế thiết bị phản ứng đồng thể.

Ví dụ 3.1: Xét phản ứng pha lỏng sơ đẳng

$$\mathbf{A + B} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{R + S}$$

với $k_1 = 7$ *lít/mol.ph* và $k_2 = 3$ *lít/mol.ph*, được thực hiện trong bình phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định có thể tích 120 *lít*. Hai dòng nhập liệu: một dòng chứa 2,8 *mol A/lít*, một dòng chứa 1,6 *mol B/lít*, được đưa vào bình với lưu lượng thể tích bằng nhau để đạt độ chuyển hóa của tác chất giới hạn là 75%. Giả sử khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng không đổi, xác định lưu lượng của mỗi dòng.



Hình 3.2: Ví dụ 3.1

Giải: Nồng độ của các cấu tử trong dòng nhập liệu chung là:

$$C_{A_o} = 1{,}4\,mol/l; \qquad C_{B_o} = 0{,}8\ mol/l; \qquad C_{R_o} = C_{S_o} = 0$$

Với độ chuyển hóa của B đạt 75%, thành phần của hỗn hợp phản ứng trong bình hay trong dòng ra là:

$$C_A = C_{A_o} - C_{B_o} X_B = 1,4 - 0,8 \times 0,75 = 0,8 \; mol/l \quad \text{vì} \quad C_{A_o} X_A = C_{B_o} X_B$$

$$C_B = C_{B_o} - C_{B_o} X_B = 0,8 - 0,8 \times 0,75 = 0,2 \; mol/l$$

$$C_R = C_S = C_{B_o} X_B = 0,8 \times 0,75 = 0,6 \; mol/l$$

Phương trình vận tốc trong điều kiện này là:

$$(-r_A) = (-r_B) = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S$$

$$= (7 \; l/mol.ph)(0,8 \; mol/l)(0,2 \; mol/l) - (3 \; l/mol.ph)(0,6 \; mol/l)^2$$

$$= (1,12 - 1,08) \; mol/l.ph = 0,04 \; mol/l.ph$$

Vì khối lượng riêng không đổi nên $\varepsilon_A = 0$, theo (3.3):

$$\frac{V}{v} = \frac{C_{B_o} X_B}{(-r_B)_f}$$

suy ra:

$$v = \frac{V.(-r_B)_f}{C_{B_o}.X_B} = \frac{(120l)(0,04 \; mol/l.ph)}{(0,6 \; mol/l)} = 8 \; l/ph$$

như vậy lưu lượng mỗi dòng là 4 *l/ph*.

Ví dụ 3.2: Từ số liệu thực nghiệm sau đây tìm phương trình vận tốc phù hợp cho phản ứng phân hủy pha khí: **A ⟶ R + S**, xảy ra đẳng nhiệt trong bình khuấy trộn hoạt động ổn định

Số thí nghiệm	1	2	3	4	5
τ = V/v, ph	0,423	5,10	13,5	44,0	192
X_A(vì C_{A_o} = 0,002 *mol/l*)	0,22	0,63	0,75	0,88	0,96

với τ được gọi là thời gian thể tích.

Giải: Từ (3.3) suy ra vận tốc phản ứng: $(-r_A) = \dfrac{C_{A_o} X_A}{\tau}$

kết quả được trình bày ở bảng 3.1 dưới đây. Ngoài ra ta thử với phương trình vận tốc có dạng tổng quát: $(-r_A) = kC_A^n$

Với quá trình được thực hiện ở điều kiện đẳng áp với $\varepsilon_A = 1$, ta có:

$$(-r_A) = kC_{A_o}^n \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}\right)^n = kC_{A_o}^n \left(\frac{1 - X_A}{1 + X_A}\right)^n$$

lấy log hai vế:

$$\ln(-r_A) = \ln(C_{A_o}^n) + n \; \ln\left(\frac{1 - X_A}{1 + X_A}\right)$$

Bảng 3.1

Thí nghiệm số	$\tau = \frac{V}{v}$, *ph*	X_A	$\frac{1-X_A}{1+X_A}$	$\frac{C_{A_0} X_A}{\tau} = (-r_A)$
1	0,423	0,22	0,639	$\frac{0,002\times0,22}{0,423} = 104\times10^{-5}$
2	5,10	0,63	0,227	$\frac{0,002\times0,63}{5,10} = 24,7\times10^{-5}$
3	13,5	0,75	0,143	$\frac{0,002\times0,75}{13,5} = 11,1\times10^{-5}$
4	44,0	0,88	0,064	$\frac{0,002\times0,88}{44} = 4\times10^{-5}$
5	192	0,96	0,021	$\frac{0,002\times0,96}{192} = 1\times10^{-5}$

Từ số liệu trong bảng 3.1 ta vẽ $\ln(r_A)$ theo $\ln(\frac{1-X_A}{1+X_A})$ được đường thẳng, bậc phản ứng là $n = 1,4$.

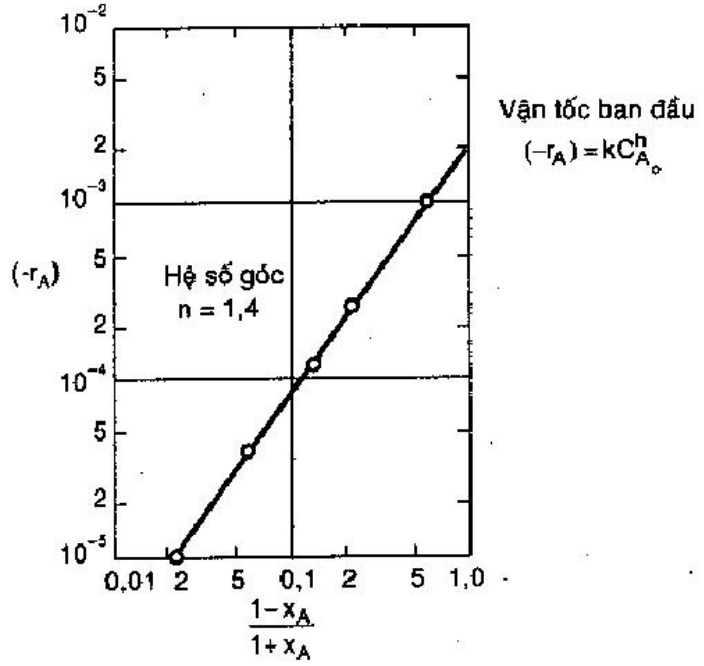
Hằng số vận tốc được xác định từ tung độ gốc:

$$kC_{A_0}^n = k(0,002\ mol/l)^{1,4} = 2\times10^{-3} mol/l.ph$$

suy ra:
$$k = 12\,(\frac{l}{mol})^{0,4}.\frac{1}{ph}$$

Phương trình vận tốc đầy đủ là:

$$(-r_A) = [12(\frac{l}{mol})^{0,4}.ph^{-1}](C_A, mol/l)^{1,4}$$



Hình 3.3: *Đồ thị log-log cho ví dụ 3.2*

2- Hoạt động gián đoạn

Trong quá trình hoạt động gián đoạn không có dòng vào và dòng ra. Lượng tác chất biến đổi trong khoảng thời gian Δt là $(-r_a)V.\Delta t$. Gọi ΔN_A là số *mol A* biến đổi trong khoảng thời gian Δt trong hỗn hợp phản ứng. Theo (3.1) ta có:

$$-(-r_A)V.\Delta t = \Delta N_A \tag{3.9}$$

Các tính chất của hỗn hợp phản ứng sẽ thay đổi theo thời gian. Ta chia cả hai vế cho Δt và lấy giới hạn khi $\Delta t \to 0$:

$$-(-r_A)V = \frac{dN_A}{dt}$$

$$-(-r_A)V = \frac{d[N_{A_o}(1-X_A]}{dt} = -N_{A_o}\frac{dX_A}{dt}$$

$$(-r_A)V = N_{A_o}\frac{dX_A}{dt} \tag{3.10}$$

sắp xếp lại và lấy tích phân ta được:

$$t = N_{A_o}\int_o^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)V} \tag{3.11}$$

Đây là phương trình tổng quát cho thấy, thời gian cần thiết để đạt độ chuyển hóa của tác chất là X_A trong quá trình đẳng nhiệt hoặc không đẳng nhiệt. Thể tích của hỗn hợp phản ứng và vận tốc phản ứng vẫn nằm trong dấu tích phân bởi vì tổng quát cả hai đại lượng này thay đổi theo thời gian phản ứng.

Nếu thể tích của hỗn hợp phản ứng không đổi ta có:

$$t = C_{A_o}\int_o^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)} = -\int_{C_{A_o}}^{C_A}\frac{dC_A}{(-r_A)} \tag{3.12}$$

Với tất cả các phản ứng trong đó hỗn hợp phản ứng thay đổi thể tích tỉ lệ với độ chuyển hóa, (3.10) trở thành:

$$t = N_{A_o}\int_o^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)V_o(1+\varepsilon_A X_A)} = C_{A_o}\int_o^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)(1+\varepsilon_A X_A)} \tag{3.13}$$

Các phương trình (3.10), (3.11), (3.12) có thể áp dụng cho cả trường hợp đẳng nhiệt và không đẳng nhiệt. Trong trường hợp không đẳng nhiệt, sự biến đổi của phương trình vận tốc theo nhiệt

độ và nhiệt độ theo độ chuyển hóa được xác định với phương trình cân bằng năng lượng.

Nếu thiết bị phản ứng hoạt động không đẳng nhiệt, ta phải thiết lập phương trình cân bằng năng lượng. Trong trường hợp này hai số hạng đầu của (3.2) bằng không. Số hạng năng lượng biến đổi được biểu diễn là sự biến đổi năng lượng theo thời gian do sự biến đổi thành phần và nhiệt độ của hỗn hợp. Năng lượng biến đổi do sự biến đổi thành phần và nhiệt phản ứng và được biểu diễn là $(\Delta H_r)(-r_A)V.\Delta t$, năng lượng biến đổi do sự biến đổi nhiệt độ ΔT (trong khoảng thời gian Δt) là $m_t c_p \Delta T$. Phương trình (3.2) được viết là:

$$KS(T_n - T_o)\Delta t = (\Delta H_r)(-r_A)V\Delta t + m_t c_p \Delta T$$

với: m_t - khối lượng của hỗn hợp phản ứng

c_p - nhiệt dung riêng của hỗn hợp phản ứng.

Chia tất cả cho Δt và lấy giới hạn khi $\Delta t \to 0$, ta được:

$$m_t c_p \frac{dT}{dt} = -(\Delta H_r)(-r_A)V + KS(T_n - T_o) \qquad (3.14)$$

Phương trình (3.14) liên hệ nhiệt độ với các biến số của phản ứng và kết hợp với (3.10) thiết lập nên mối quan hệ giữa độ chuyển hóa, nhiệt độ, thời gian cho quá trình phản ứng không đẳng nhiệt.

Ví dụ 3.3: C.E. Leyes và D.F. Othmer đã nghiên cứu phản ứng thành lập acetat butil trong một bình phản ứng hoạt động gián đoạn ở 100°C, với chất xúc tác là sulfuric acid. Nhập liệu ban đầu chứa 4,97 *mol butanol/mol acetic acid* và nồng độ chất xúc tác là 0,032 *%k.l. sulfuric acid*. Phương trình vận tốc ở điều kiện trên được xác định là:

$$(-r_A) = kC_A^2$$

với: C_A - nồng độ của acetic acid, *mol/ml*

$(-r_A)$ - vận tốc phản ứng, *mol/ml.ph*.

Hằng số vận tốc ở điều kiện trên là k = 17,4 *ml/mol.ph*.

Khối lượng riêng của mỗi cấu tử ở 100°C là:

Acetic acid = 0,958 *g/ml;* butanol = 0,742 *g/ml;* acetal butyl = 0,796 *g/ml*

Mặc dù khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng thay đổi theo độ chuyển hóa nhưng do sử dụng lượng thừa butanol nên làm giảm sự

thay đổi này. Do đó giả sử khối lượng riêng không đổi và lấy bằng 0,75 *g/ml*.

a) Tính thời gian cần thiết để đạt độ chuyển hóa của tác chất giới hạn là 50%.

b) Xác định thể tích bình phản ứng và khối lượng hỗn hợp tác chất ban đầu cho vào bình để sản xuất một suất lượng trung bình của ester là 100 *kg/h*. Thời gian gián đoạn giữa hai mẻ là 30 phút và hỗn hợp được xem là khuấy trộn đều.

Giải: Phân tử lượng của: ester = 116; butanol = 74; acetic acid = 60

a) Phương trình vận tốc phản ứng là:

$$(-r_A) = kC_A^2 = kC_{A_o}^2(1-X_A)^2$$

Áp dụng phương trình thiết kế (3.11) với thể tích hỗn hợp phản ứng không đổi:

$$t = C_{A_o}\int_o^{X_A}\frac{dX_A}{kC_{A_o}^2(1-X_A)^2} = \frac{1}{kC_{A_o}}\int_o^{X_A=0,50}\frac{dX_A}{(1-X_A)^2}$$

Lấy tích phân được:

$$t = \frac{1}{kC_{A_o}}[\frac{1}{1-X_A} - \frac{1}{1-0}] = \frac{1}{kC_{Ao}}(2-1) = \frac{1}{kC_{Ao}}$$

Nồng độ ban đầu của acetic acid là:

$$C_{A_o} = \frac{1\ mol}{\frac{(4,97)(74)+(1)(60)}{0,75\ g/ml}} = 0,00175\ mol/ml$$

thay vào biểu thức tính t, ta được:

$$t = \frac{1}{(17,4\ ml/mol.ph)(0,00175\ mol/ml)} = 32,8\ ph = 0,55\ h$$

b) Gọi m_A là khối lượng acetic acid cho vào bình trong mỗi mẻ, ta có phương trình cân bằng sau:

$$100 = \frac{(m_A/60)(0,50)(116)}{0,55+0,50}\ kg\ ester/h$$

$$m_A = 108,6\ kg\ acetic\ acid/mẽ$$

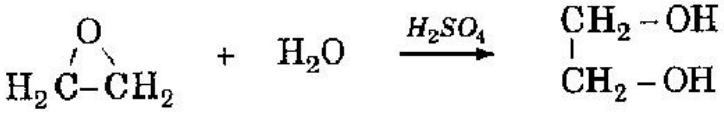
Khối lượng nhập liệu tổng cộng cho mỗi mẻ:

$$m_t = 108,6 + (\frac{108,6}{60})(4,97)(74) = 774,4\ kg/mẽ$$

Vậy thể tích hỗn hợp phản ứng chứa trong bình là:

$$V = \frac{774,4\ kg}{0,75\ kg/l} = 1032,5\ l$$

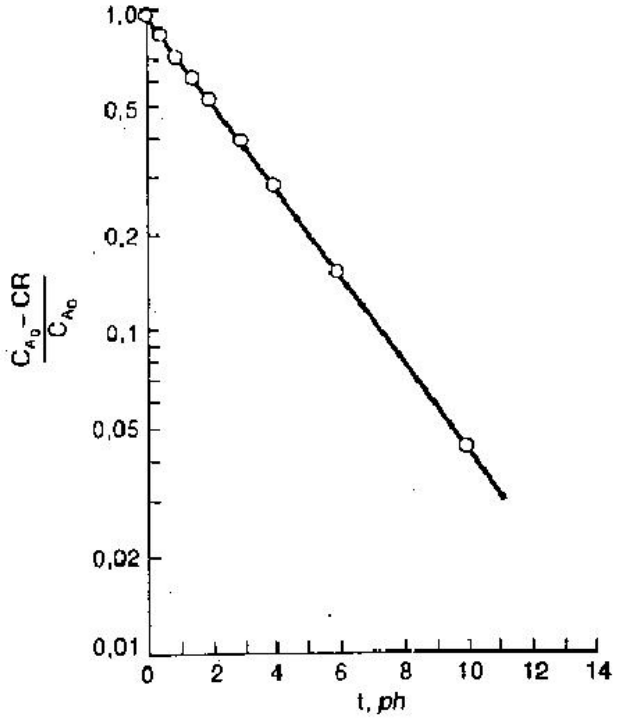
Ví dụ 3.4: Cho phản ứng thành lập etylen glycol



Thí nghiệm sơ bộ cho thấy ở nhiệt độ cao có sự thành lập sản phẩm phụ đáng kể nhưng nhiệt độ dưới 40°C, tốc độ phản ứng không đáng kể; do đó chọn nhiệt độ để tiến hành phản ứng là 55°C. Vì nước được cho với lượng thừa nên hàm lượng nước có thể được xem như không thay đổi đáng kể trong suốt quá trình phản ứng. Phản ứng được xem là bậc 1 theo etylen oxide.

Trong một bình phản ứng thí nghiệm, trộn 500 *ml* dung dịch 2M (2 *mol/l*) etylen oxide trong nước với 500 *ml* nước chứa 0,9% khối lượng H_2SO_4. Nhiệt độ được duy trì không đổi ở 55°C. Xác định hằng số vận tốc phản ứng từ số liệu nồng độ etylen glycol theo thời gian như sau:

t, *ph*	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0	10,0
Nồng độ etylen glycol, *mol/l*	0	0,145	0,270	0,376	0,467	0,610	0,715	0,848	0,957



Hình 3.4: Ví dụ 3.4

Giải: Phản ứng biểu diễn là $\mathbf{A + B \longrightarrow R}$

Với phản ứng là bậc 1 theo A, biểu thức tích phân là:

$$\ln\frac{C_{A_o}}{C_A} = kt$$

Nồng độ của etylen glycol tại thời điểm bất kỳ là:

$$C_R = C_{A_o}X_A = C_{A_o} - C_A = C_{A_o}(1 - e^{-kt})$$

Sắp xếp lại: $$\frac{C_{A_o} - C_R}{C_{A_o}} = e^{-kt}$$

Lấy logarit hai vế $\ln\frac{C_{A_o} - C_R}{C_{A_o}} = -kt$. Vẽ $\ln\frac{C_{A_o} - C_R}{C_{A_o}}$ theo t ta sẽ được đường thẳng có hệ số góc bằng $-k$.

t, *ph*	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0	10,0
c_R, *mol/l*	0	0,145	0,270	0,376	0,467	0,610	0,715	0,848	0,957
$\frac{c_{A_o} - c_R}{c_{A_o}}$	1,0	0,855	0,730	0,624	0,533	0,390	0,285	0,152	0,043

Kết quả được $k = 0{,}311ph^{-1}$. Vậy phương trình vận tốc là:

$$(-r_A) = (0{,}311ph^{-1})C_A,\ mol/l.ph$$

3- Hoạt động bán liên tục

Trong quá trình hoạt động bán liên tục, suất lượng của các dòng vào và ra là không bằng nhau (H.3.1c). Ví dụ, benzen được clor hóa trong một bình khuấy bằng cách cho benzen và chất xúc tác vào bình, sau đó cho liên tục khí clor vào bình cho đến khi đạt được tỉ lệ mong muốn giữa clor và benzen. Quá trình là hoạt động gián đoạn vì hỗn hợp phản ứng có nồng độ các chất thay đổi theo thời gian, tuy nhiên lại là liên tục đối với khí clor. Điểm thuận lợi của quá trình này là luôn duy trì một tác chất ở nồng độ nhỏ (khí clor) khi ta muốn khống chế một phản ứng trong hỗn hợp xảy ra nhiều phản ứng cùng lúc. Trong trường hợp này, nếu duy trì nồng độ khí clor lớn sẽ tạo thuận lợi cho sự thành lập di – và triclorobenzen trong khi sản phẩm mong muốn là monoclorobenzen.

Quá trình bán liên tục còn thuận lợi trong trường hợp, phản ứng có nhiệt phản ứng lớn, có thể gây nên sự biến đổi nhiệt độ quá lớn,

nếu thực hiện theo quá trình gián đoạn bình thường. Ví dụ, phản ứng giữa amoniac và formaldehid để tạo thành hexametilen tetramine. Nếu phản ứng được thực hiện trong pha lỏng bằng cách trộn hai dung dịch hydroxide ammonium và formalin ngay lập tức, phản ứng xảy ra sẽ tạo nên sự phát nhiệt khá lớn làm tăng cao nhiệt độ. Sự gia tăng nhiệt độ có thể được giảm bớt và kiểm soát bằng cách thêm dung dịch hydroxide ammonium liên tục với tốc độ xác định vào dung dịch formalin đã chứa sẵn trong bình phản ứng. Phản ứng xảy ra tức thời, do đó vận tốc tạo thành sản phẩm phụ thuộc vào lưu lượng amoniac được đưa vào bình chớ không phải vận tốc phản ứng.

Qua hai ví dụ trên cho thấy đó là các trường hợp đặc biệt, trong đó không còn dòng ra và không có sự biến đổi suất lượng nhập liệu. Tổng quát quá trình bán liên tục bao gồm các sự biến đổi theo thời gian của suất lượng, trạng thái của các dòng vào và ra khỏi thiết bị. Tất cả các số hạng trong (3.1), (3.2) đều có thể hiện diện, tuy nhiên dạng chính xác phụ thuộc vào từng trường hợp cụ thể. Sau đây ta xét hai trường hợp để minh họa.

Với quá trình bán liên tục, độ chuyển hóa của tác chất không dùng được vì tổng số mol ban đầu của tác chất không xác định được (lượng tác chất ban đầu trong thiết bị, trong dòng nhập liệu, dòng sản phẩm bị thay đổi). Thay vào đó ta sử dụng phân mol của tác chất (hay phân khối lượng). Đặt F_o là suất lượng (mol hay khối lượng) nhập liệu, F_1 là suất lượng (mol hay khối lượng) dòng sản phẩm x_o và x_o lần lượt là phân mol (hay phân khối lượng) của tác chất trong dòng nhập liệu và sản phẩm, cân bằng vật chất cho tác chất là:

$$F_o x_o - F_1 x_1 - (-r_A)V = \frac{d(VC_{A_1})}{dt} \qquad (3.15)$$

với C_{A_1} là nồng độ mol của tác chất trong hỗn hợp phản ứng.

Nếu biết được các điều kiện của dòng nhập liệu, trạng thái ban đầu của hỗn hợp phản ứng, có thể lấy tích phân (3.15) bằng phương pháp số. Để lấy tích phân bằng phương pháp giải tích, ta phải biết suất lượng của dòng vào và ra, thành phần nhập liệu, khối lượng riêng là không đổi, và phản ứng là bậc 1. Ngoài ra, nếu khối lượng riêng và lưu lượng không đổi thì thể tích của hỗn hợp phản ứng V không đổi. Trong điều kiện giới hạn này (3.15) có thể được viết là:

$$vC_{A_o} - vC_{A_1} - (-r_A)V = V\frac{dC_{A_1}}{dt}$$

hay
$$C_{A_o} - C_{A_1} - (-r_A)\tau = \tau\frac{dC_{A_1}}{dt} \qquad (3.16)$$

Nếu phản ứng là bậc 1 và nhiệt độ không đổi, (3.16) là phương trình vi phân tuyến tính hoàn toàn có thể giải được:

$$\frac{dC_{A_1}}{dt} + (\frac{1}{\tau} + k)C_{A_1} = \frac{C_{A_o}}{\tau} \qquad (3.17)$$

Ví dụ 3.5: Acetic alhydride được thủy giải ở 40°C trong một bình khuấy trộn hoạt động bán liên tục như sau: Bình ban đầu chứa 10 lít dung dịch có nồng độ $0,50\times10^{-4}$ *mol alhydride/cm*^{3} được gia nhiệt lên đến 40°C, tại thời điểm này một dòng nhập liệu có nồng độ $3,0\times10^{-4}$ *mol alhydride/cm*^{3} được thêm vào liên tục với lưu lượng 2 *l/ph*. Dòng sản phẩm được lấy ra với cùng lưu lượng. Khối lượng riêng giả sử không đổi và phương trình vận tốc là:

$$(-r_A) = kC_A,\ mol/cm^3.ph;\ \text{với: } k = 0,380\ ph^{-1}$$

Xác định nồng độ của dung dịch rời khỏi bình phản ứng là hàm số theo thời gian

Giải: Áp dụng (3.16) với C_{A_o}/τ là hằng số:

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{10lit}{2l/ph} = 5ph\ ;\ \frac{C_{A_o}}{\tau} = \frac{3,0\times10^{-4}mol/cm^3}{5ph} = 6\times10^{-5}mol/cm^3.ph$$

$$\frac{1}{\tau} + k = \frac{1}{5} + 0,380 = 0,580\,ph^{-1}$$

Lời giải cho (3.16) là:

$$C_{A_1} = \frac{C_{A_o}}{\tau}.\frac{1}{(1/\tau)+k} + I.e^{-(1/\tau+k)t}$$

Hằng số tích phân I nhận được bằng cách thay t = 0 và $C_{A_1} = 0,5\times10^{-4}$ vào phương trình trên:

$$I = 0,5\times10^{-4} - \frac{C_{A_o}}{\tau}\frac{1}{(1/\tau)+k} = 0,5\times10^{-4} - \frac{3\times10^{-4}}{5\times0,58} = -0,534\times10^{-4}$$

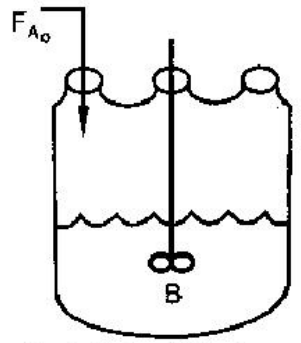
Biểu thức nồng độ của alhydride trong dòng sản phẩm theo thời gian là:

$$C_{A_1} = \frac{0,6\times10^{-4}}{0,580} - 0,534\times10^{-4}e^{-0,58t}$$

Bảng 3.2 trình bày kết quả tính toán C_{A_1} theo thời gian. Các kết quả cho thấy sau 5 *ph* bình phản ứng hoạt động rất gần với điều kiện ổn định. Như vậy nồng độ tại thời điểm này có thể được tính trực tiếp từ (3.3).

Bảng 3.2

t, *ph*	$C_{A_1}\times10^{-4}$, *mol/cm³*
0	5,0
1	7,35
2	8,67
3	9,40
5	10,0
∞	10,3



***Hình 3.5:** Quá bán liên tục với dòng nhập liệu, không có dòng sản phẩm*

Hình 3.5 cho thấy một trường hợp đặc biệt của quá trình hoạt động bán liên tục trong đó có dòng nhập liệu liên tục, một lượng cấu tử *A* có sẵn từ đầu trong bình và không có dòng sản phẩm lấy ra. Áp dụng (3.15) vào trường hợp này với *V* thay đổi, không có dòng ra:

$$F_o x_o - (-r_A)V = \frac{d(VC_{A_1})}{dt} \tag{3.18}$$

Trong trường hợp này có thể biểu diễn theo độ chuyển hóa X_A thay vì nồng độ. Độ chuyển hóa X_A tại thời điểm bất kỳ là tỉ số giữa lượng tác chất A đã biến đổi với lượng tác chất A đã thêm vào đến thời điểm đó. Như vậy nồng độ của A trong bình phản ứng là:

$$C_{A_1} = \frac{[N_{A_o} + F_o x_o t](1 - X_A)}{V} \tag{3.19}$$

và $$d(C_{A_1}V) = [N_{A_o} + F_o x_o t]dA_X + (1 - X_A)(F_o x_o)dt$$

thay biểu thức trên vào (3.18) ta được:

$$(F_o x_o)X_A dt + (N_{Ao} + F_o x_o t)dX_A = (-r_A)Vdt \tag{3.20}$$

Đây là phương trình cân bằng vật chất cho phép tính độ chuyển hóa tại thời điểm bất kỳ. Nếu không có tác chất trong dòng nhập liệu (3.20) trở về dạng hoạt động gián đoạn. Nếu không có *A* ban đầu sẵn trong bình phản ứng, (3.20) trở thành:

$$F_o x_o (X_A dt + t dX_A) = (-r_A) V dt \tag{3.21}$$

Nói chung thể tích thay đổi theo sự biến đổi của khối lượng và khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng. Tuy nhiên trong đa số các trường hợp, khối lượng riêng biến đổi không nhiều, khi đó ta có:

$$V = V_o + \frac{m_o}{\rho} t = V_o + \upsilon t \tag{3.22}$$

với m_o là suất lượng tính theo khối lượng.

Ngoài ra $(-r_A)$ phải biểu diễn theo X_A và t mới giải được (3.20).

Trình tự chung để thiết kế bình phản ứng trong trường hợp này là:

1- Cân bằng vật chất được viết ở dạng sai phân

$$(N_{A_o} + F_o x_o t)\Delta X_A = [(-r_A)V - F_o x_o X_A]\Delta t \tag{3.23}$$

giá trị ΔX_A được tính cho trong khoảng Δt định trước. Giá trị trung bình của $(-r_A)V$ và X_A cho khoảng Δt đầu tiên được lấy bằng giá trị tại $t = 0$ cho lần tính đầu tiên.

2- Thể tích hỗn hợp phản ứng tại Δt được tính theo (3.22)

3- Với độ chuyển hóa tính được ở bước 1 và thể tích hỗn hợp phản ứng ở bước 2, nồng độ tại cuối thời điểm Δt đầu tiên được xác định từ các phương trình chẳng hạn (3.19).

4- Vận tốc phản ứng tại cuối thời điểm Δt đầu tiên được xác định từ các giá trị nồng độ tính được ở bước 3.

5- Lần tính thứ hai giá trị trung bình của $(-r)V$ được xác định từ các trị số đã biết tại lúc đầu và cuối của khoảng Δt trước

6- Áp dụng (3.23) để tính ΔX thứ hai

7- Tiến trình này được tiếp tục cho đến khi các trị số trung bình của rV không đổi. Tuy nhiên lần tính thứ hai là đủ.

8- Khoảng Δt kế tiếp được chọn, lập lại bước 1 đến 7

Tiến trình này là giống nhau cho lời giải từng bậc của phương trình thiết kế cho bình phản ứng gián đoạn và bán liên tục. Trong mỗi trường hợp các đại lượng trong phương trình vi phân cân bằng vật chất là hàm số của hai biến số, độ chuyển hóa và thể tích hỗn hợp phản ứng khi có dòng vào ra liên tục khỏi bình hoặc độ chuyển hóa và thời gian cho trường hợp gián đoạn.

Ví dụ 3.6: Phản ứng ester hóa acetic acid và rượu etylic được thực hiện trong một bình phản ứng khuấy trộn hoạt động bán liên tục ở nhiệt độ không đổi 100°C. Bình được nhập trước 200 *kg* rượu etylic nguyên chất. Dung dịch acid được thêm vào với suất lượng 1,96 *kg/ph* trong 120 *ph*. Dung dịch có nồng độ 42,6% khối lượng acid. Giả sử khối lượng riêng không đổi và bằng của nước.

Phản ứng là thuận nghịch với phương trình vận tốc:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$$k_1 = 4{,}76\times10^{-4}\ \ l/mol.ph = 4{,}76\times10^{-1}\ l/kmol.ph$$

$$k_2 = 1{,}63\times10^{-4}\ \ l/mol.ph = 1{,}63\times10^{-1}\ l/kmol.ph$$

Tính độ chuyển hóa của acetic acid thành ester là hàm số theo thời gian từ $t = 0$ đến khi lượng acid cuối cùng thêm vào (120 *ph*).

Giải: Độ chuyển hóa dựa trên acetic acid và ban đầu không có acid trong bình nên phương trình thiết kế trong trường hợp này là (3.20). Vì hằng số vận tốc theo đơn vị mol nên các nồng độ cũng biểu diễn theo mol.

Đặt C_A, C_{OH}, C_E, C_N lần lượt là nồng độ của acid, rượu, ester và nước theo đơn vị *mol/l*. Phương trình tương tự (3.19) cho mỗi cấu tử là:

$$C_A = \frac{m_o\bar{x}_o t\,(1-X_A)}{M_A \qquad V}$$

với m_o - suất lượng acid, *kg/ph*; $\bar{x}_o$ - phân khối lượng của acid.

$$C_{OH} = \frac{(m_{OH}/M_{OH}) - (m_o\bar{x}_o t/M_A)X_A}{V}$$

với m_{OH} là khối lượng rượu có trong bình phản ứng lúc đầu.

$$C_N = \frac{[m_o(1-\bar{x}_o)t/M_N] + (m_o\bar{x}_o t/M_A)X_A}{V}$$

$$C_E = \frac{(m_o\bar{x}_o t/M_A)X_A}{V}$$

Thay các biểu thức trên vào phương trình vận tốc, ta được:

$$(-r_A) = k_1 \cdot \frac{m_o\bar{x}_o t(1-X_A)[(m_{OH}/M_{OH} - (m_o\bar{x}_o t/M_A)X_A]}{M_A V^2}$$

$$-k_2\frac{m_o\bar{x}_o tX_A\{[m_o(1-\bar{x}_o)t/M_N]+(m_o\bar{x}_o t/M_A)X_A\}}{M_A V^2} \quad (A)$$

với $m_o = 1{,}96\ kg/ph$; $\bar{x}_o = 0{,}426$; $M_N = 200\ kg$; $M_A = 60$; $M_{OH} = 46$; $M_N = 18$.

Thay các giá trị trên vào (A) ta được $(-r_A)$ theo $mol/l.ph$

$$(-r_A) = 4{,}76\times10^{-1}\frac{1{,}96\times0{,}426t(1-X_A)[(4{,}35)-(0{,}014t)X_A]}{60V^2}$$

$$-1{,}63\times10^{-1}\frac{0{,}835tX_A(0{,}0625t+0{,}014tX_A)}{60V^2}$$

$$=\frac{1}{V^2}[0{,}066\times10^{-1}t(1-X_A)(4{,}35-0{,}014tX_A)-$$

$$-0{,}023\times10^{-1}t^2X_A(0{,}0625+0{,}014X_A)] \quad (B)$$

Vì khối lượng riêng giả sử không đổi, áp dụng (3.22):

$$V=\frac{200+1{,}96t}{1}=200+1{,}96t, l \quad (C)$$

Phương trình (3.21):

$$F_o x_o t dX_A = (-r_A)Vdt - F_o x_o X_A dt$$

$$(1{,}96\times0{,}426/60)tdX_A = (-r_A)Vdt-(1{,}96\times0{,}426/60)X_A dt$$

$$0{,}014tdX_A = (-r_A)Vdt-0{,}014X_A dt$$

$$tdX_A = 71{,}43(-r_A)Vdt - X_A dt$$

biểu diễn theo dạng sai phân: $\Delta(X_A t) = 71{,}43(-r_A)V\Delta t$ (D)

Các phương trình (B), (C), (D) bây giờ được dùng để tính. Vì biểu thức tính nồng độ đã được kết hợp trong biểu thức tính vận tốc (B) nên có thể bỏ qua giai đoạn 3. Phép tính được bắt đầu với Δt đầu tiên.

Bước 1: Chọn khoảng Δt đầu tiên là 5 ph. Thể tích V = 200 lít (lấy khối lượng riêng của nước là 1 kg/l). Vận tốc tính theo (B) bằng 0 tại $t = 0$. Giá trị $(-r_A)$ được tính tại $t = 2{,}5\ ph$.

$$(-r_A)=\frac{1}{200^2}[0{,}066\times10^{-4}\times2{,}5(1-0)(4{,}35-0)-0] = 1{,}8\times10^{-6}\ kmol/l.ph$$

$$(-r_A)V = 1{,}8\times10^{-6}\times200 = 3{,}6\times10^{-4}\ kmol/ph$$

Từ (D) $\quad \Delta(X_A t) = 71{,}43(3{,}6\times10^{-4})(5) = 0{,}1285$

$$X_{A1}t_1 - 0 = 0{,}1285 \Rightarrow X_{A1} = 0{,}0257$$

Bước 2: Thể tích hỗn hợp phản ứng tại thời điểm cuối Δt_1 được tính theo (B)

$$V = 200 + 1,96t = 200 + 1,96\times5 = 209,8\ l$$

Bước 3: Vận tốc phản ứng tại thời điểm cuối Δt_1 được tính theo (B) với $X_{A1} = 0,0257$; $t = 5\ ph$ và $V_1 = 209,8\ l$.

$$(-r_A) = \frac{1}{209,8^2}[0,066\times10^{-1}\times5(1-0,0257)(4,35-0,014\times5\times0,0257)$$

$$-0,023\times10^{-1}\times5^2\times0,0257(0,0625+0,014\times0,0257)]$$

$$= 2,27\times10^{-5}(0,14-9,3\times10^{-5}) = 0,32\times10^{-5}\ kmol/l.ph$$

Bước 4: Tại thời điểm cuối Δt_1, $(-r_A)V = 0,32\times10^{-5}\times209,8 = 67,136\times10^{-5}$ *kmol/ph*. Tại thời điểm đầu Δt_1, $(-r_A)V = 0$. Như vậy trị số ước tính lần hai của $(-r_A)V$ là:

$$(-r_A)V = \frac{67,136\times10^{-5}+0}{2} = 33,568\times10^{-5}\ kmol/ph$$

Bước 5: Giá trị ước tính lần hai của ΔX_A theo (D) là:

$$\Delta(X_A t) = 71,43\times33,568\times10^{-5}\times5 = 0,12$$

Bước 6: Tính lại trị số $(-r_A)V$ kết quả không khác nhiều với trị số $33,568\times10^{-5}$. Như vậy tại thời điểm cuối Δt_1, ta có:

$$X_{A_1} = \frac{0,12}{5} = 0,024\ ; \quad V_1 = 209,8l$$

$$(-r_A)_1 = 0,32.10^{-5}\ kmol/l.ph\ ;\ [(-r_A)V]_1 = 67,136\times10^{-5}$$

Lặp lại các bước trên với $\Delta t_2 = 5\ ph$:

$$(-r_A)_2 = \frac{1}{209,8^2}[0,066\times10^{-1}\times10(1-0,024)(4,35-0,014\times10\times0,024)$$

$$-0,023\times10^{-1}\times10^2\times0,059(0,0625+0,014\times0,024)] = 0,63\times10^{-5}\ kmol/l.ph$$

$$(-r_A)_2 V_2 = 0,63\times10^{-5}\times209,8 = 1,33\times10^{-3}\ kmol/ph.$$

$$\Delta(X_A t) = 71,43\times1,33\times10^{-3}\times5 = 0,474$$

$$X_{A_2}t_2 - X_{A_1}t_1 = 0,474 = X_{A_2}t_2 - 0,12 \Rightarrow X_{A_2} = 0,059$$

$$V_2 = 200 + 1,96.10 = 219,6 \text{ lít}$$

$$(-r_A)_2 = \frac{1}{219,6^2}[0,066\times10^{-1}\times10(1-0,059)(4,35-0,014\times10\times0,059)$$

$$-0,023\times10^{-1}\times10^2\times0,059(0,0625+0,014\times0,059) = 0,56\times10^{-5}\,kmol/l.ph$$

$$(-r_A)V_2 = 0,56\times10^{-5}\times219,6 = 1,22\times10^{-3}\,kmol/ph$$

Trị số $(-r_A)V_2$ trung bình cho đoạn Δt_2 là:

$$\frac{(67,136+122)10^{-5}}{2} = \frac{94,6}{10^{-5}}\,kmol/ph$$

Bảng 3.3: *Phản ứng ester hóa giữa acetic acid và rượu etylic được thực hiện bán liên tục*

t, *ph*	V, *l*	Độ chuyển hóa của acid	$-r_A.10^{-5}$, *kmol acid phản ứng /ph.l*
0	200	0	0
5	209,8	0,026	0,32
10	219,4	0,044	0,56
20	239,2	0,081	0,91
40	278,3	0,138	1,23
60	316,9	0,178	1,28
80	355,8	0,205	1,21
100	394,6	0,224	1,11
120	433,5	0,237	1,00

3.3 THIẾT BỊ PHẢN ỨNG DẠNG ỐNG

Trong thiết bị phản ứng dạng ống, nhập liệu được đưa vào một đầu của ống hình trụ, còn sản phẩm ra ở đầu kia của ống. Thiết bị dạng này thường hoạt động ở trạng thái ổn định, do đó tính chất của hỗn hợp tại một vị trí trong thiết bị không đổi theo thời gian. Do không có sự khuấy trộn theo phương dọc trục nên tính chất của dòng chảy thay đổi từ điểm này đến điểm khác chỉ do quá trình phản ứng. Giả thiết các điểm trên cùng một tiết diện có cùng tính chất, các giả thiết này làm cho thiết bị mang tính lý tưởng, giá trị của chúng tùy thuộc vào hình dạng của thiết bị phản ứng và các điều kiện của dòng chảy.

Phương trình (3.1) và (3.2) trong trường hợp này có thể dược viết cho một phân tố thể tích ΔV: Số hạng thứ nhất trong (3.1) là $F_{A_o}(1-X_A-\Delta X_A)\Delta t$; Nếu độ chuyển hóa rời khỏi phân tố thể tích là

$X_A + \Delta X_A$, thì số hạng thứ hai là $F_{A_o}(1 - X_A - \Delta X_A)\Delta t$; Số hạng thứ ba là $(-r_A)\Delta V \Delta t$. Vì quá trình ở trạng thái ổn định nên số hạng thứ tư bằng 0.

Phương trình (3.1) có dạng:

$$F_{A_o}(1 - X_A)\Delta t - F_{A_o}(1 - X_A - \Delta X_A)\Delta t - (-r_A)\Delta V.\Delta t = 0$$

hay $$F_{A_o}\Delta X_A - (-r_A)\Delta V = 0$$

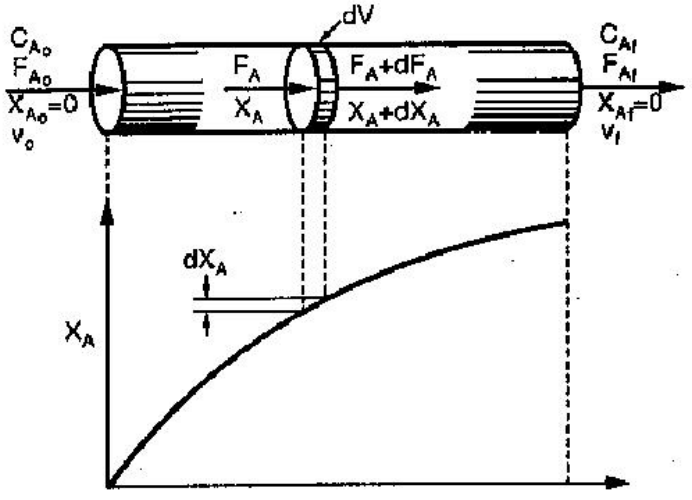
Chia hai vế cho ΔV và lấy giới hạn khi $\Delta V \to 0$:

$$\frac{dX_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{A_o}} \tag{3.24}$$

Vì F_{A_o} không đổi, tích phân phương trình có dạng:

$$\frac{V}{F_{A_o}} = \int_{X_{A_1}}^{X_{A_2}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \tag{3.25}$$

Thiết bị phản ứng dạng ống có thể được dùng cho các nghiên cứu động học



Hình 3.6: Bình phản ứng dạng ống

Ví dụ 3.7: Phản ứng phân hủy pha khí đồng thể ở 650°C

$$4PH_{3(k)} \longrightarrow P_{4(k)} + 6H_{2(k)}$$

là bậc 1 với phương trình vận tốc là $(-r_{PH_3}) = (10h^{-1})C_{PH_3}$

Tìm thể tích bình phản ứng ống hoạt động ở 650°C và 4,6 *at* để đạt độ chuyển hóa 80% nhập liệu có suất lượng 2 *kmol/h* phosphin tinh chất.

Giải: Đặt: $A = PH_3$; $R = P_4$. $S = H_2$, phản ứng biểu diễn là **4A → R + 6S**

và $(-r_A) = (10h^{-1})C_A$

Thể tích bình phản ứng ống được xác định theo (3.25):

$$V = F_{A_o}\int_{X_{A_1}=0}^{X_{A_2}=0,8}\frac{dX_A}{(-r_A)} = F_{A_o}\int_o^{0,8}\frac{dX_A}{kC_A}$$

Ở áp suất không đổi: $C_A = C_{A_o}\dfrac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A}$

Vậy: $V = \dfrac{F_{A_o}}{kC_{A_o}}\int_o^{0,8}\dfrac{1+\varepsilon_A X_A}{1-X_A}dX_A$

Lấy tích phân ta được: $V = \dfrac{F_{A_o}}{kC_{A_o}}\left[(1+\varepsilon_A)\ln\dfrac{1}{1-X_A} - \varepsilon_A X_A\right]$

Với các giá trị: $F_{A_o} = 2\ kmol/h$; $k = 10\ h^{-1}$

$$C_{A_o} = \frac{4,6at}{(0,082l\,at/mol.K)(650+273K)} = 0,06\ mol/l$$

$$\varepsilon_A = \frac{7-4}{4} = 0,75; \quad X_A = 0,80$$

$$V = \frac{2000\ mol/h}{(10\ h^{-1})(0,06\ mol/l)}[(1+0,75)\ln\frac{1}{1-0,8} - 0,75\times 0,8] = 7388 \text{ lít}$$

Ví dụ 3.8: Xét phản ứng pha khí sơ đẳng **A + B** $\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ **R** xảy ra đẳng nhiệt trong thiết bị phản ứng dạng ống.

a) Thiết lập phương trình thiết kế cho nhập liệu gồm A, B, R và khí trơ.

b) Thiết lập phương trình thiết kế trong trường hợp nhập liệu gồm lượng đẳng mol A và B.

Giải: a) Nhập liệu gồm A, B, R và khí trơ. Với phản ứng sơ đẳng phương trình vận tốc là:

$$(-r_A) = k_1 C_A C_B - k_2 C_R = k_1 \cdot \frac{N_A}{V}\cdot\frac{N_B}{V} - k_2\frac{N_R}{V}$$

Ở áp suất không đổi, dựa trên phần thể tích biến đổi theo cấu tử A:

$$(-r_A) = k_1\frac{N_{A_o}(1-X_A)}{V_o(1+\varepsilon_A X_A)}\cdot\frac{N_{B_o}-N_{A_o}X_A}{V_o(1+\varepsilon_A X_A)} - k_2\frac{N_{R_o}+N_{A_o}X_A}{V_o(1+\varepsilon_A X_A)}$$

đặt: $M = \frac{C_{B_o}}{C_{A_o}}$ và $M' = \frac{C_{R_o}}{C_{A_o}}$, ta có:

$$(-r_A) = k_1 C_{A_o}^2 \frac{(1-X_A)(M-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)^2} - k_2 C_{A_o} \frac{M'+X_A}{1+\varepsilon_A X_A}$$

Như vậy phương trình thiết kế cho thiết bị phản ứng dạng ống là:

$$\tau = \frac{V}{v} = C_{A_o} \int_o^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \int_o^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{k_1 C_{A_o}(1-X_A)(M-X_A) - k_2(M'+X_A)(1+\varepsilon_A X_A)} \quad \text{(a)}$$

trong biểu thức trên sự hiện diện của khí trơ ảnh hưởng đến ε_A.

b) Nhập liệu gồm lượng đẳng mol A và B: với $C_{A_o} = C_{B_o}$; $C_{R_o} = 0$ và không có khí trơ ta có $M = 1$; $M' = 0$; $\varepsilon_A = -0,5$. Vậy phương trình thiết kế từ (a) thu gọn còn:

$$\tau = \int_o^{X_A} \frac{(1-0,5X_A)^2 dX_A}{k_1 C_{A_o}(1-X_A)^2 - k_2 X_A(1-0,5X_A)} \quad \text{(b)}$$

Nếu enthalpy của hỗn hợp phản ứng được tính cho mỗi đơn vị khối lượng so với trạng thái chuẩn tại đầu vào là H và tại đầu ra khỏi phân tố thể tích là $H + \Delta H$, cân bằng năng lượng cho:

$$m_t H \Delta t - m_t(H + \Delta H)\Delta t + K \Delta S(T_n - T)\Delta t = 0$$

hay:
$$-m_t \Delta H + K \Delta S(T_n - T) = 0 \quad (3.26)$$

với m_t là suất lượng tổng cộng của dòng.

Sự biến đổi enthalpy ΔH trong phân tố thể tích sẽ tùy thuộc trên nhiệt phản ứng và vận tốc phản ứng.

Triển khai như phương trình (3.6), sự biến đổi enthalpy do sự biến đổi nhiệt độ $C_p \Delta T$ và do nhiệt phản ứng $\Delta H_r . \Delta X_A$. Như vậy:

$$\Delta H = C_p \Delta T + \Delta H_r . \Delta X_A \cdot \frac{F_{A_o}}{m_t} \quad (3.27)$$

thay vào (3.26):

$$-m_t C_p \Delta T - \Delta H_r . \Delta X_A . F_{A_o} + K \Delta S(T_n - T) = 0 \quad (3.28)$$

chia tất cả cho ΔV và lấy giới hạn khi $\Delta V \to 0$:

$$m_t C_p \frac{dT}{dV} = K(T_n - T)\frac{dS}{dV} + F_{A_o}(-\Delta H_r)\frac{dX_A}{dV} \quad (3.29)$$

Kết quả trên có thể viết theo phương trình vận tốc thay vì độ chuyển hóa bằng cách thay dX_A/dV bằng $(-r_A)/F_{A_o}$ từ (3.24).

Ngoài ra: $$\frac{dS}{dV} = \frac{d(\pi D.L)}{d(\pi D^2/4.L)} = \frac{4}{D} \qquad (3.30)$$

với L là chiều dài của thiết bị phản ứng.

Phương trình (3.29) là biểu thức tính nhiệt độ tại một phân tố thể tích bất kỳ trong thiết bị phản ứng. Để giải các bài toán không đẳng nhiệt, kết hợp (3.29) với (3.24).

Ví dụ 3.9: Phản ứng nhiệt phân acetaldehyd (không xúc tác):

$$CH_3CHO_{(k)} \longrightarrow CH_{4(k)} + CO_{(k)}$$

được nghiên cứu trong một thiết bị phản ứng dạng ống ở áp suất tổng cộng không đổi P_t, at. Giả sử nhập liệu là hơi acetaldehyd nguyên chất đi vào thiết bị ở nhiệt độ T,°K với suất lượng F_{A_o}, mol/s. Nhiệt phản ứng và nhiệt dung riêng của hỗn hợp phản ứng giả sử không đổi bằng ΔH_r, cal/mol và C_p, $cal/mol°C$. Vận tốc phản ứng là bậc 2 có dạng:

$$(-r_A) = k_o(e^{-E/RT})p_A^2 \ \ mol/s.cm^3 \qquad (A)$$

với: E - năng lượng kích động, cal/mol

p_A - áp suất riêng phần của acetaldehyd, at.

Nếu thiết bị hoạt động đoạn nhiệt, biểu diễn phương trình vận tốc theo độ chuyển hóa.

Giải: Cân bằng năng lượng cho ta sự liên hệ giữa nhiệt độ và độ chuyển hóa dùng để khử T trong phương trình vận tốc. Trong (3.29) số hạng thứ hai là bằng 0, do đó:

$$F_{A_o}C_p\frac{dT}{dV} = F_{A_o}(-\Delta H_r)\frac{dX_A}{dV}$$

hay $$dT = \frac{-\Delta H_r}{C_p}\,dX_A \qquad (B)$$

vì hệ số của dX_A là không đổi nên có thể lấy tích phân phương trình (B) để được biểu thức T theo X_A:

$$T - T_o = \frac{-\Delta H_r}{C_p}X_A, \quad \text{với } X_A = 0 \text{ tại } T = T_o \qquad (C)$$

Áp suất riêng phần của acetaldehyd liên hệ với độ chuyển hóa qua phương trình lượng hóa học của phản ứng. Nếu lấy căn bản là 1mol acetaldehyd, khi độ chuyển hóa là X_A, tổng số mol của các cấu tử trong hỗn hợp là:

Acetaldehyd	$1- X_A$
Methane	X_A
Oxide carbon	X_A
Tổng số	$1 + X_A$

Như vậy phần mol và áp suất riêng phần của acetaldehyd là:

$$y_A = \frac{1-X_A}{1+X_A}; \qquad p_A = \frac{1-X_A}{1+X_A} P_t \tag{D}$$

Thay (C) và (D) vào (A) ta được phương trình vận tốc theo X_A:

$$(-r_A) = k_o \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_o - \frac{\Delta H_r . X_A}{C_p}}\right)\right]\left(\frac{1-X_A}{1+X_A}\right)^2 P_t^2 \tag{E}$$

Biểu thức (E) được dùng để thay vào phương trình cân bằng vật chất (3.24) và lấy tích phân (P_t không đổi) để nhận được độ chuyển hóa trong dòng ra theo thể tích thiết bị phản ứng. Ở đây chỉ có một phương trình liên hệ giữa X_A và V vì quá trình là đoạn nhiệt. Nếu không đoạn nhiệt thể tích V hiện diện trong phương trình cân bằng năng lượng và phải giải cùng lúc (3.24) và (3.29).

Ví dụ 3.10: Phản ứng đồng thể giữa hơi lưu huỳnh (S) và methane được nghiên cứu trong thiết bị phản ứng thí nghiệm dạng ống có thể tích là 35,2 *ml*. Trong một thí nghiệm ở 600°C, 1 *at* lượng disulfur carbon thu được trong 10 *ph* là 0,10 *g*. Suất lượng ổn định của hơi lưu huỳnh là 0,238 *mol/h*.

a) Tìm vận tốc phản ứng theo *molCS₂/h.ml*.

b) Vận tốc phản ứng ở 600°C có thể được biểu diễn theo phương trình bậc 2.

$$(-r_A) = k p_{CH_4} p_{S_2}$$

với p là áp suất riêng phần, *at*.

Dùng giá trị tính được ở (a) và dạng phương trình vận tốc trên để tính k theo $mol/ml.h.at^2$. Suất lượng methane là 0,119 mol/h, nhập liệu ban đầu không có H_2S và CS_2.

c) Tính lại giá trị k mà không giả sử $(-r_A)$ không đổi, có thể dùng các giá trị trung bình của áp suất riêng phần nghĩa là xét thiết bị là dạng toàn bộ thay vì sai phân. So sánh kết quả và nhận xét tính thích hợp của thiết bị khi được xét ở dạng sai phân.

Giải: Xét phản ứng $CH_4 + 2S_2 \longrightarrow CS_2 + 2H_2S$

a) Lượng CS_2 tạo thành, mol/h

$$N = \frac{0,10}{76}\left(\frac{60}{10}\right) = 0,0079\ mol/h$$

Vận tốc phản ứng là:

$$(-r_{CH_4}) = r_{CS_2} = \frac{N}{V} = \frac{0,0079}{35,2} = 2,2\times10^{-4}\ mol/h.ml$$

b) Giả sử ở 600°C, 1 at các cấu tử là khí lý tưởng, áp suất riêng phần được biểu diễn:

$$p_{CH_4} = P_t y_{CH_4} = 1.y_{CH_4}$$

với y_{CH_4} là phần mol của methane.

Thành phần trung bình trong thiết bị phản ứng tương ứng với giá trị trung bình của suất lượng CS_2 là: (0 + 0,0079)/2 = 0,0040 mol/h.

Tại thời điểm này suất lượng mol của các cấu tử khác là:

$$S_2 = 0,238 - 2\ (0,0040) = 0,230\ mol/h$$

$$CH_4 = 0,119 - 0,0040 = 0,1150\ mol/h$$

$$H_2S = 2\times0,0040 = 0,0080\ mol/l$$

Tổng cộng = $CS_2 + S_2 + CH_4 + H_2S = 0,357\ mol/l$

Áp suất riêng phần sẽ là: $p_{CH_4} = \frac{0,115}{0,357} = 0,322\ at$

$$p_{S_2} = \frac{0,230}{0,357} = 0,645\ at$$

Từ phương trình vận tốc, với giá trị của $(-r_A)$ tính được ở câu (a) ta có:

$$k = \frac{(-r_A)}{p_{CH_4}.p_{S_2}} = \frac{2,2\times10^{-4}}{0,322\times0,645} = 1,06\times10^{-3}\ mol/ml.h.at^2$$

c) Nếu xét đến sự biến đổi của vận tốc phản ứng trong suốt thiết bị, ta dùng phương trình (3.25):

$$\frac{V}{F_{A_o}} = \int_{X_{A_1}}^{X_{A_2}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \qquad (A)$$

với độ chuyển hóa dựa trên methane và F_{A_o} là suất lượng của methane.

Tại một vị trí trong thiết bị phản ứng tại đó độ chuyển hóa của methane là X_A, suất lượng mol của mỗi cấu tử sẽ là:

$$CH_4 = 0{,}119(1 - X_A)$$
$$S_2 = 0{,}238(1 - X_A)$$
$$H_2S = 0{,}238X_A$$
$$CS_2 = 0{,}119X_A$$

Tổng cộng = 0,357 *mol/h.*

Thay các giá trị trên vào phương trình vận tốc:

$$(-r_A) = ky_{CH_4} \cdot y_{S_2} = k.\frac{0{,}119 \times 0{,}238(1 - X_A)^2}{0{,}357^2} = k.0{,}22(1 - X_A)^2 \qquad (B)$$

thay vào (A) và lấy tích phân được:

$$\frac{V}{F_{A_o}} = \int_o^{X_A} \frac{4{,}5}{k} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = \frac{4{,}5}{k} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}$$

Giải theo k: $k = \frac{4{,}5}{35{,}2/0{,}119}\left(\frac{0{,}0664}{1 - 0{,}0664}\right) = 1{,}08 \times 10^{-3} mol/ml.h.at^2$

Độ chuyển hóa của methane tại đầu ra của thiết bị phản ứng theo số mol methane đã phản ứng trên số mol methane trong nhập liệu là:

$$X_A = \frac{0{,}0079}{0{,}119} = 0{,}0664$$

Như vậy hằng số vận tốc phản ứng là:

$$k = \frac{4{,}5}{35{,}2/0{,}119}\left(\frac{0{,}0664}{1 - 0{,}0664}\right) = 1{,}08 \times 10^{-3}\ mol/ml.h.at^2$$

Kết quả coi như phù hợp với câu (a).

Qua ví dụ trên ta thấy sự biến đổi thành phần là nhỏ đủ để dùng nồng độ trung bình tính vận tốc phản ứng. Hay nói cách khác, thiết bị phản ứng trong trường hợp này được coi như một phân tố thể

tích của bình ống là thỏa đáng. Nếu độ chuyển hóa lớn hơn giá trị 0,0664 nhiều, điều trên sẽ không đúng.

Ví dụ 3.11: Xác định thể tích bình phản ứng ống để sản xuất 30.000 *tấn/năm etylen* từ quá trình nhiệt phân etan nguyên chất. Phản ứng là bậc 1, không thuận nghịch, sơ đẳng. Độ chuyển hóa đạt được 80%, phản ứng hoạt động đẳng nhiệt ở 1100°K và 6 *at*.

Cho biết ở 1000*K*, hằng số vận tốc $k = 0{,}072s^{-1}$ và năng lượng kích động là 82 *kcal/gmol*

Giải: Phản ứng: $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$; $A \longrightarrow R + S$

Suất lượng mol của etylen

$$F_R = (30.000\,tấn/năm)(\frac{1\,năm}{365\,ngày})(\frac{1\,ngày}{24\,h})(\frac{1h}{3600s})(1000\frac{kg}{tấn})(\frac{1kmol}{28kg})$$

$$= 0{,}034 kmol/s = 34 mol/s$$

$$F_R = F_{A_o} X_A \Rightarrow F_{A_o} = \frac{34\,mol/s}{0{,}8} = 42{,}5\,mol/s$$

Phương trình thiết kế cho bình ống:

$$V = F_{A_o} \int_o^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

Quá trình đẳng nhiệt và độ giảm áp không đáng kể, xem như P không đổi:

$$V = V_o(1 + \varepsilon_A X_A) \text{ với } \varepsilon_A = 1$$

$$C_A = C_{A_o} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

Thay vào phương trình thiết kế:

$$V = F_{A_o} \int_o^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A_o}(1 - X_A)/(1 + \varepsilon_A X_A)} = F_{A_o} \int_o^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A) dX_A}{kC_{A_o}(1 - X_A)}$$

$$= \frac{F_{A_o}}{C_{A_o}} \int_o^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A) dX_A}{k(1 - X_A)}$$

Vì quá trình là đẳng nhiệt nên:

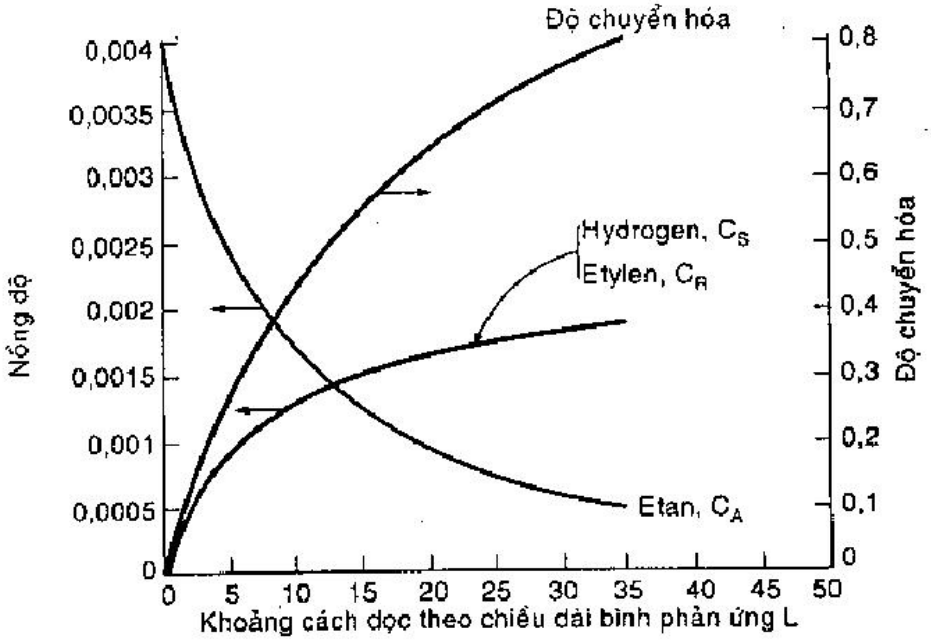
$$V = \frac{F_{A_o}}{kC_{A_o}} [(1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A]$$

$$C_{A_0} = \frac{6at}{(0,082l.at/mol.K)(1100K)} = 0,0673 mol/l$$

$$k(T_2) = k(T_1)\exp[\frac{E}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})] = k(T_1)\exp[\frac{E}{R}(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2})]$$

$$= (0,072s^{-1})\exp[\frac{(82000cal/mol)(1100 - 1000K)}{(1,987cal/molK)(1100K)(1000K)}] = 3,07s^{-1}$$

$$V = \frac{(42,5mol/s)}{(3,07s^{-1})(0,067mol/l)}[(1+1)\ln\frac{1}{1-0,8} - 1\times 0,8] = 500 \text{ lít.}$$



***Hình 3.7:** Ví dụ 3.11*

BÀI TẬP CHƯƠNG 3

3.1. Phản ứng pha khí đồng thể A ⟶ 3R xảy ra theo bậc 2. Với lưu lượng nhập liệu là 1000 *l/h* A nguyên chất ở 5at và 350°C thiết bị phản ứng thí nghiệm là ống có đường kính 25 *mm*, dài 1800 *mm* cho độ chuyển hóa 60%. Thiết bị phản ứng trong sản xuất để phản ứng 80 m^3/h hỗn hợp nhập liệu gồm 50%A và 50% khí trơ ở 25 *at* và 350°C đạt độ chuyển hóa 80%.

a) Cần sử dụng bao nhiêu ống đường kính 25 *mm*, dài 1800 *mm*?

b) Các ống này được mắc song song hay nối tiếp?

Giả sử là loại ống lý tưởng, không có độ giảm áp, khí lý tưởng.

3.2. Phản ứng pha lỏng A ⟶ 2R được nghiên cứu trong bình phản ứng thí nghiệm có thể tích là 5 lít hoạt động liên tục. Nồng độ đầu của tác chất A trong nhập liệu là 1 *mol/l*. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 3.4. Xác định phương trình vận tốc?

Bảng 3.4

Thí nghiệm số	Lưu lượng nhập liệu cm^3/s	Nhiệt độ, °C	Nồng độ R trong dòng ra, *mol R/l*
1	2	13	1,8
2	15	13	1,5
3	15	84	1,8

3.3. Phản ứng pha khí đồng thể A ⟶ R được thực hiện ở 100°C, áp suất không đổi 1 *at* trong một bình phản ứng hoạt động gián đoạn. Số liệu thí nghiệm cho ở bảng 3.5 được thực hiện với nhập liệu là A nguyên chất. Tìm thể tích bình phản ứng ống hoạt động ở 100°C, 10 *at* để phản ứng hỗn hợp nhập liệu có suất lượng tổng cộng 150 *mol/h* trong đó chứa 40% khí trơ, độ chuyển hóa đạt 90% tác chất A.

Bảng 3.5

Thời gian, *ph*	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
V/V_o	1	1,20	1,35	1,48	1,58	1,66	1,72	1,78	1,82	1,86	1,88	1,91	1,92	1,94	1,95

3.4. Số liệu ở bảng 3.6 nhận được cho phản ứng phân hủy pha khí của tác chất A trong bình phản ứng có thể tích không đổi ở 100°C

Bảng 3.6

t, *s*	P_A, *at*	t, *s*	P_A, *at*
0	1,00	140	0,31
20	0,80	200	0,17
40	0,68	260	0,09
60	0,58	330	0,04
80	0,49	420	0,01
100	0,42		

Phương trình lượng hóa học của phản ứng là $2A \longrightarrow R + S$

Tìm thể tích bình phản ứng ống hoạt động ở 100°C, 1 *at* để phản ứng 100 *mol A/h* trong dòng nhập liệu có 20% khí trơ và đạt độ chuyển hóa của *A* là 95%?

3.5. Phản ứng tạo thành etilen glicol như sau:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + NaHCO_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + NaCl + CO_2$$

etilen clorhydrin — *bicarbonat sodium* — *etilen glicol*

Đây là phản ứng sơ đẳng với hằng số vận tốc phản ứng $k = 5{,}2$ *l/mol.h* ở 82°C. Trên cơ sở số liệu này ta xây dựng một thiết bị sản xuất thử để xác định tính khả thi của việc sản xuất etilen glicol từ hai dòng nhập liệu có sẵn như sau: dung dịch 15% khối lượng bicarbonat sodium trong nước và dung dịch 30% khối lượng etilen clorhidrin trong nước

a) Tìm thể tích bình phản ứng ống để sản xuất 50 *kg/h* etilen glicol khi dòng hỗn hợp nhập liệu đẳng mol đạt độ chuyển hóa 95%?

b) Tìm thể tích bình phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định để phản ứng ở các điều kiện như câu **a**?

Giả sử khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng là không đổi và bằng 1020 kg/m^3.

3.6. Oxide nitrous phân hủy theo phương trình vận tốc phản ứng bậc 2

$$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$$

với $k = 977$ $cm^3/mol.s$ ở 895°C. Tính độ chuyển hóa tại các thời điểm 1*s*, 10*s* và 10*ph* trong bình phản ứng có thể tích không đổi hoạt động gián đoạn. Vận tốc phản ứng nghịch không đáng kể và áp suất ban đầu là 1 *at* (N_2O tinh khiết).

3.7. Phản ứng phân hủy phosphin là phản ứng bậc nhất không thuận nghịch ở 650°C.

$$4PH_{3(k)} \longrightarrow P_{(k)} + 6H_{2(k)}$$

hằng số vận tốc (s^{-1}) được tính theo biểu thức sau:

$$\log k = -\frac{18\times963}{T} + 2\log T + 12{,}130$$

với T là độ K. Trong bình phản ứng kín có thể tích không đổi ban đầu chứa phosphin ở áp suất 1at, tìm áp suất ở các thời điểm 50, 100 và 500s. Nhiệt độ duy trì không đổi ở 650°C.

3.8. Số liệu độ chuyển hóa thực nghiệm nhận được từ bình phản ứng ống nhiệt phân acetol ở thể khí tại nhiệt độ 520°C, áp suất 1 *at*. Phản ứng là:

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_2=C=O+CH_4$$

Suất lượng, *g/h*	130,0	50,0	21,0	10,8
Độ chuyển hóa của acetol	0,05	0,13	0,24	0,35

Bình phản ứng có đường kính trong 3,3 *cm*, dài 80 *cm*.

Tìm phương trình vận tốc cho phản ứng trên.

3.9. Phản ứng acid hóa muối propionat sodium để tạo thành acid propionic như sau:

$$C_2H_5COONa+HCl \longrightarrow C_2H_5COOH+NaCl$$

Vận tốc phản ứng là thuận nghịch bậc 2. Số liệu thí nghiệm thu được bằng cách lấy 100ml hỗn hợp phản ứng tại những thời điểm khác nhau và trung hòa acid HCl chưa phản ứng bằng dung dịch NaOH 0,515N. Lượng acid ban đầu được xem như tại thời điểm O. Nhiệt độ là 50°C và số mol ban đầu của HCl và C_2H_5COONa là bằng nhau. Số liệu thu được như sau:

t, ph	0	10	20	30	50	∞
Lượng NaOH, *ml*	52,5	32,1	23,5	18,9	14,4	10,5

Xác định thể tích bình khuấy hoạt động gián đoạn để sản xuất acid propionic với suất lượng trung bình 500 *kg/h*. Thời gian nhập liệu và gia nhiệt đến 50°C là 20 *ph*, làm nguội và tháo liệu là 10 *ph*. Độ chuyển hóa của propionat sodium là 75%. Nhập liệu vào bình phản ứng có 0,314 *kg* C_2H_5COONa và 0,12 *kg* HCl trong mỗi lít. Giả sử khối lượng riêng là không đổi và bằng 1,215 *kg/l*.

Chương 4

ÁP DỤNG PHƯƠNG TRÌNH THIẾT KẾ

Để thực hiện một phản ứng theo những điều kiện cho trước, có thể dùng nhiều hệ bình phản ứng khác nhau, bao gồm: bình khuấy trộn hoạt động gián đoạn, liên tục, bán liên tục, thiết bị phản ứng dạng ống hoặc hệ nhiều bình phản ứng mắc nối tiếp hoặc song song. Ngoài ra ta có thể thay đổi tỉ lệ nồng độ tác chất trong nhập liệu, đun nóng hoặc làm nguội, hoàn lưu và nhiều khả năng khác.

Các yếu tố ảnh hưởng đến việc lựa chọn một phương án thiết kế là: loại phản ứng, sản phẩm chính và vận tốc thành lập sản phẩm chính, chi phí thiết bị và dụng cụ đo, tính ổn định khi hoạt động, tuổi thọ của thiết bị, tính linh động của thiết bị khi thay đổi điều kiện hoạt động. Tuy nhiên kết quả thiết kế cuối cùng hoàn toàn dựa trên tính kinh tế của toàn bộ quá trình.

Hai thông số trong việc thiết kế ảnh hưởng đến tính kinh tế của quá trình là thể tích của thiết bị phản ứng và sự phân phối sản phẩm của phản ứng. Với một thiết bị phản ứng có thể tích thích hợp sẽ cho năng suất của sản phẩm chính cực đại đồng thời lượng sản phẩm phụ là cực tiểu.

Trong chương này ta sẽ so sánh các phương án thiết kế thiết bị phản ứng cho phản ứng đơn và sau đó sẽ khảo sát cho phản ứng đa hợp.

4.1 SO SÁNH KÍCH THƯỚC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG ĐƠN

1- Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định và thiết bị phản ứng dạng ống: Phản ứng bậc 1 và bậc 2

Tỉ số thể tích của hai loại thiết bị phản ứng phụ thuộc vào mức độ phản ứng, loại phản ứng và vận tốc phản ứng. Tổng quát ta so sánh (3.4) và (3.25) sẽ được tỉ số thể tích của hai thiết bị để đạt cùng

độ chuyển hóa cho trước. Tuy nhiên, một số giản đồ thiết kế được trình bày sẽ giúp ta so sánh nhanh cho các loại phản ứng bậc 1 và bậc 2.

Dạng phương trình vận tốc tổng quát:

$$(-r_A) = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_A^n$$

với n biến đổi bất kỳ từ 0 đến 3. Với các phản ứng loại này sự so sánh độ chuyển hóa trong hai thiết bị phản ứng là hàm số theo suất lượng nhập liệu, thành phần nhập liệu, bậc phản ứng và phần biến đổi thể tích.

Với thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định:

$$\tau_k = (\frac{C_{A_o}V}{F_{A_o}})_k = \frac{C_{A_o}X_A}{(-r_A)} = \frac{1}{kC_{A_o}^{n-1}}\cdot\frac{X_A(1+\varepsilon_A X_A)^n}{(1-X_A)^n}$$

với thiết bị phản ứng dạng ống:

$$\tau_ô = (\frac{C_{A_o}V}{F_{A_o}})_ô = C_{A_o}\int_o^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{1}{kC_{A_o}^{n-1}}\int_o^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^n dX_A}{(1-X_A)^n}$$

chia hai phương trình được:

$$\frac{(\tau C_{A_o}^{n-1})_k}{(\tau C_{A_o}^{n-1})_ô} = \frac{(\frac{C_{A_o}^n V}{F_{A_o}})_k}{(\frac{C_{A_o}^n V}{F_{A_o}})_ô} = \frac{[X_A\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^n}{(1-X_A)^n}]_k}{[\int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^n}{(1-X_A)^n}dX_A]_ô} \qquad (4.1)$$

Nếu khối lượng riêng không đổi, ε_A ta được:

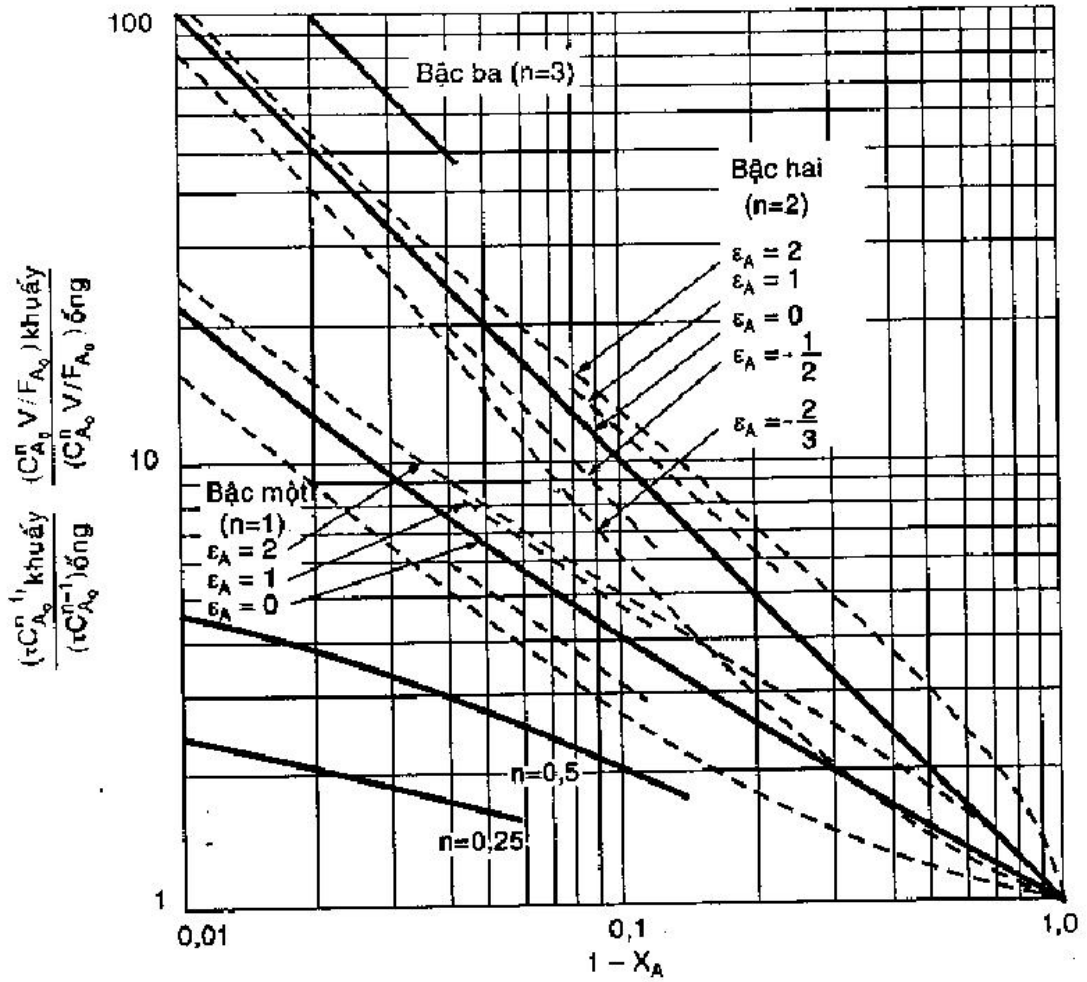
$$\frac{(\tau C_{A_o}^{n-1})_k}{(\tau C_{A_o}^{n-1})_ô} = \frac{[\frac{X_A}{(1-X_A)^n}]_k}{[\int_o^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)^n}]_ô}$$

Lấy tích phân:

$$\frac{(\tau C_{A_o}^{n-1})_k}{(\tau C_{A_o}^{n-1})_ô} = \frac{[\frac{X_A}{(1-X_A)^n}]_k}{\frac{-1}{1-n}[(1-X_A)^{1-n}-1]_ô}, \quad \text{với } n \neq 1$$

hay

$$\frac{(\tau C_{A_o}^{n-1})_k}{(\tau C_{A_o}^{n-1})_ô} = \frac{(\frac{X_A}{1-X_A})_k}{-\ln(1-X_A)_ô}, \quad \text{với } n = 1 \qquad (4.2)$$



Hình 4.1: So sánh sự hoạt động của bình khuấy hoạt động ổn định và thiết bị phản ứng dạng ống cho phản ứng bậc n. Trục tung cho tỉ số $V_k/V_ố$ với cùng điều kiện nhập liệu

Phương trình (4.1) và (4.2) được biểu diễn bằng đồ thị trên hình 4.1. Với cùng nồng độ đầu C_{A_0} và suất lượng nhập liệu F_{A_0} tung độ của giản đồ sẽ cho trực tiếp tỉ số thể tích của hai loại thiết bị phản ứng.

2- Sự biến đổi tỉ lệ nồng độ ban đầu của tác chất trong phản ứng bậc 2

Với phản ứng loại **A + B ⟶ sản phẩm**, phương trình vận tốc là:

$$(-r_A) = (-r_B) = kC_AC_B$$

Hình 4.1 cho ta so sánh thể tích của hai loại thiết bị khi nồng độ ban đầu của hai tác chất bằng nhau. Tuy nhiên trong thực tế thường sử dụng nồng độ ban đầu của hai tác chất trong nhập liệu là không bằng nhau. Tỉ lệ tối ưu tùy thuộc trên một số yếu tố như: chi

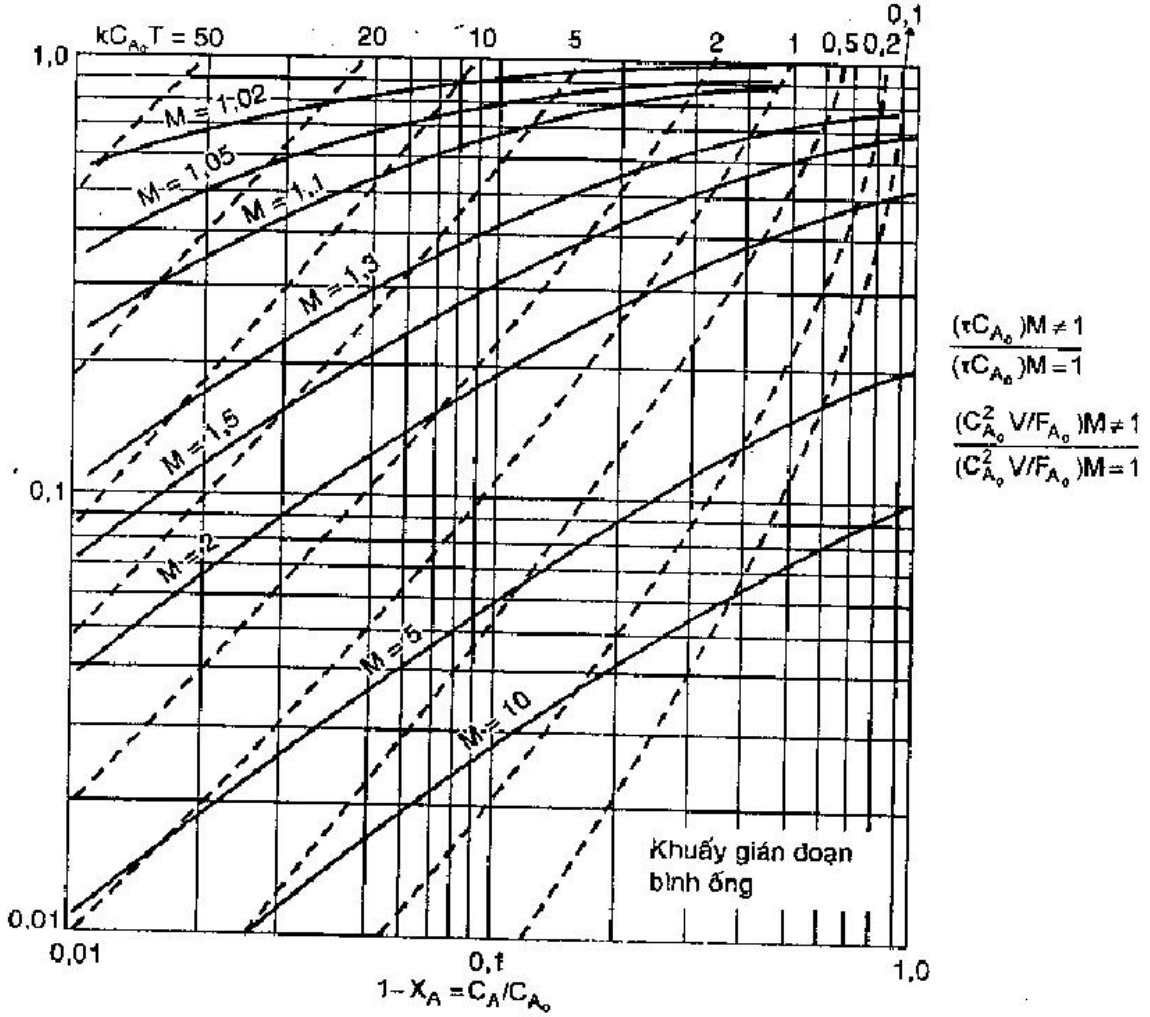
phí phân tách sản phẩm ra khỏi tác chất chưa phản ứng, chi phí hoàn lưu tác chất ...

Với $M = C_{B_o}/C_{A_o} > 1$, thiết bị phản ứng dạng ống có:

$$\tau_{M\neq 1} = \left(\frac{C_{A_o}V}{F_{A_o}}\right)_{M\neq 1} = \frac{1}{kC_{A_o}(M-1)} \ln \frac{M - X_A}{M(1-X_A)}, \quad M \neq 1 \qquad (4.3a)$$

$$\tau_{M=1} = \left(\frac{C_{A_o}V}{F_{A_o}}\right)_{M=1} = \frac{1}{kC_{A_o}} \cdot \frac{X_A}{1-X_A}, \quad M = 1 \qquad (4.3b)$$

Hình 4.2 cho ta so sánh sự hoạt động của thiết bị phản ứng dạng ống ở các trị số khác nhau của C_{A_o}, F_{A_o}, M và X_A với $\varepsilon_A = 0$.



Hình 4.2: Bình khuấy hoạt động gián đoạn hoặc bình ống chịu ảnh hưởng bởi tỉ số $M = C_{B_o}/C_{A_o}$ trong nhập liệu cho phản ứng bậc 2, $A + B \longrightarrow$ *sản phẩm* $(-r_A) = kC_AC_B$, $\varepsilon_A = 0$. *Với cùng* F_{A_o} *và* C_{A_o} *trục tung cho ta* $V_{M\neq 1}/V_{M=1}$ *hay* $\tau_{M\neq 1}/\tau_{M=1}$.

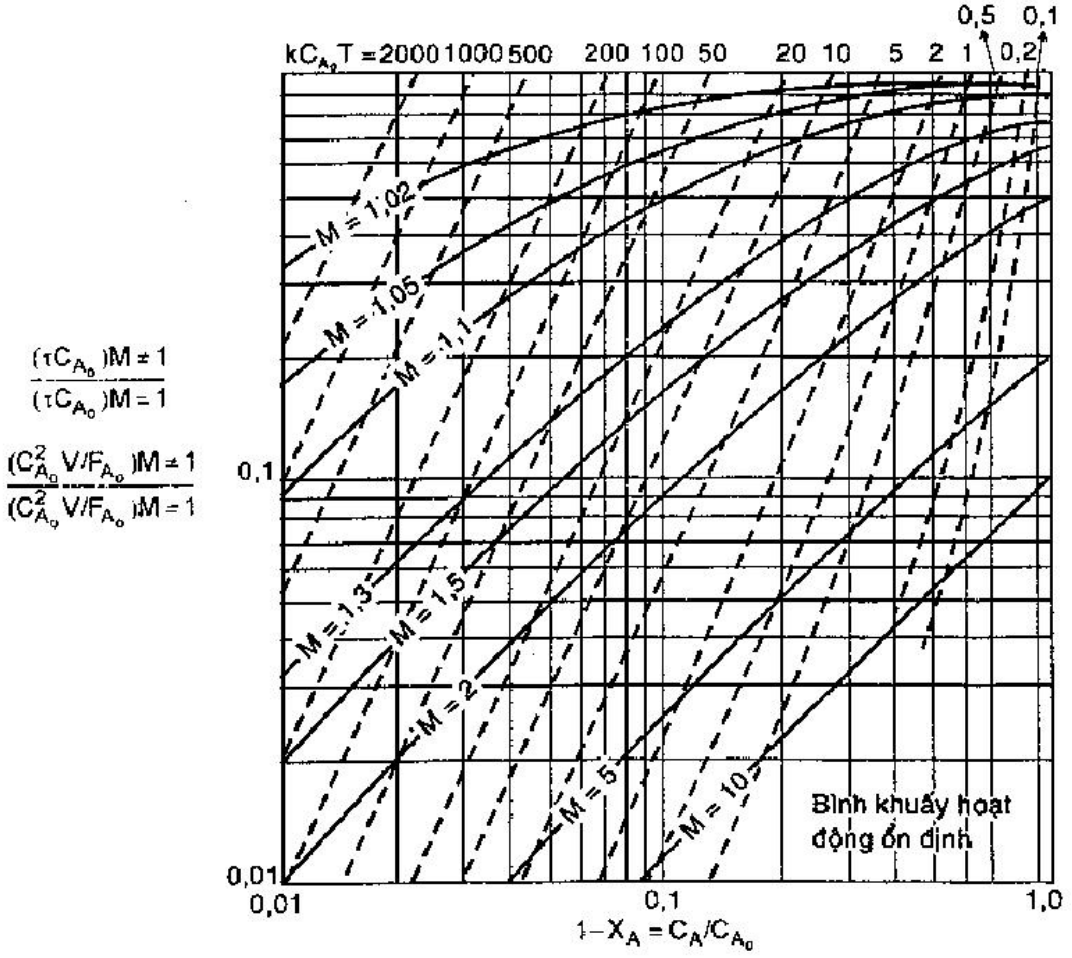
Với thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định:

$$\tau_{M\neq 1} = \left(\frac{C_{A_o} V}{F_{A_o}}\right)_{M\neq 1} = \frac{X_A}{kC_{A_o}(1-X_A)(M-X_A)}, \quad M \neq 1. \tag{4.4a}$$

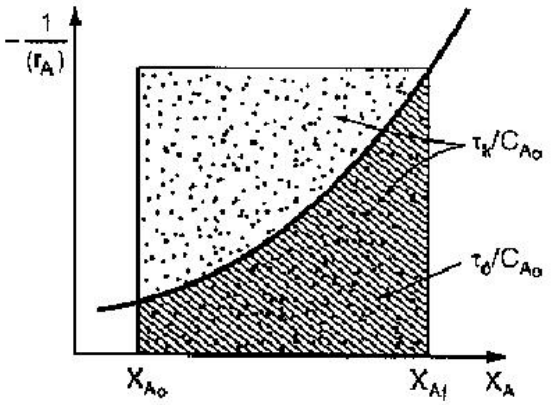
$$\tau_{M=1} = \left(\frac{C_{A_o} V}{F_{A_o}}\right)_{M=1} = \frac{X_A}{kC_{A_o}(1-X_A)^2}, \quad M = 1 \tag{4.4b}$$

Hình 4.3 cho ta so sánh sự hoạt động của thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định ở các trị số khác nhau của C_{A_o}, F_{A_o}, M và X_A với $\varepsilon_A = 0$.

Với cùng điều kiện F_{A_o} và C_{A_o} tung độ của hai hình 4.2 và 4.3 cho ta tỉ số của hai loại thiết bị.



Hình 4.3: *Bình khuấy hoạt động ổn định chịu ảnh hưởng bởi tỉ số* $M = C_{B_o}/C_{A_o}$ *trong nhập liệu cho phản ứng bậc 2,* $A + B \longrightarrow$ ***sản phẩm*** $(-r_A) = kC_AC_B$, $\varepsilon_A = 0$. *Với cùng* F_{A_o} *và* C_{A_o} *trục tung cho* $V_{M\neq 1}/V_{M=1}$ *hay* $\tau_{M\neq 1}/\tau_{M=1}$.



Hình 4.4: Biểu diễn sự so sánh hoạt động của hai loại thiết bị phản ứng

Hình 4.4 cho ta sự so sánh hoạt động của hai loại thiết bị phản ứng với một phản ứng bất kỳ.

Ví dụ 4.1: Phản ứng pha lỏng **A + B ⟶ sản phẩm** với phương trình vận tốc là:

$$(-r_A) = (500 l/mol.ph) C_A.C_B$$

được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng ống thí nghiệm trong các điều kiện sau:

Thể tích thiết bị $V = 0,1l$.

Lưu lượng nhập liệu $v = 0,05 l/ph$.

Nồng độ tác chất trong nhập liệu: $C_{A_o} = C_{B_o} = 0,01\ gmol/l$.

a) Xác định độ chuyển hóa của tác chất?

b) Với cùng năng suất và độ chuyển hóa, tìm thể tích thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định?

c) Với cùng năng suất, độ chuyển hóa đạt được trong thiết bị phản ứng khuấy trộn có cùng thể tích với thiết bị dạng ống?

Với nhập liệu có $C_{B_o} = 0,015\ gmol/l$ và $C_{A_o} = 0,010\ gmol/l$.

d) Với cùng lưu lượng nhập liệu, tìm độ chuyển hóa của tác chất giới hạn A trong thiết bị phản ứng dạng ống ban đầu?

e) Với cùng độ chuyển hóa ban đầu, tìm tỉ lệ gia tăng năng suất ứng với dòng nhập liệu mới?

f) Tìm lưu lượng nhập liệu sử dụng cho thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định có $V = 100l$, độ chuyển hóa của tác chất giới hạn đạt 99%?

Giải: a) Độ chuyển hóa trong thiết bị phản ứng dạng ống:

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{0{,}1\ lít}{0{,}05\ lít/ph} = 2\ ph$$

do đó $$kC_{A_o}\tau = (500\,l/gmol.ph)(0{,}01\,gmol/l)(2\,ph) = 10$$

Từ hình 4.2, giao điểm của đường $kC_{A_o}\tau$ và đường M = 1 (nằm ngang trên) cho ta $X_A = X_B = 0{,}91$.

b) Thể tích bình khuấy trộn hoạt động ở cùng điều kiện

Với cùng điều kiện C_{A_o} và F_{A_o}, tung độ (H.4.1) cho ta tỉ số thể tích của hai bình $V_k/V_ố$. Với cùng X_A: $V_k/V_ố = 11$

Vậy $V_k = 11V_ố = 11 \times 0{,}1l = 1{,}1l$

c) Độ chuyển hóa trong bình khuấy trộn có cùng thể tích.

Với cùng thể tích bình thì $kC_{A_o}\tau = 10$. Giao điểm giữa đường $kC_{A_o}\tau = 10$ và đường M = 1 (nằm ngang trên) trên hình 4.3 cho $1 - X_A = 0{,}27$. Do đó $X_A = 0{,}73$.

d) Độ chuyển hóa trong thiết bị phản ứng dạng ống có M = 1,5. Với cùng v, V, C_{A_o}, nhóm số $kC_{A_o}\tau$ giữ không đổi cho cả hai dòng nhập liệu. Trên hình 4.2 từ giao điểm hai đường $kC_{A_o}\tau = 10$ và M = 1 di chuyển theo đường $kC_{A_o}\tau = 10$ đến đường M = 1,5 (ngoại suy). Suy ra $X_A = 0{,}994$.

e) Lưu lượng nhập liệu khi M = 1,5 với: $X_A = 0{,}91$; $1 - X_A = 0{,}09$. Giao điểm đường M = 1,5 và $1 - X_A = 0{,}09$ cho tung độ:

$$\frac{(\tau C_{A_o})_{M=1,5}}{(\tau C_{A_o})_{M=1,0}} = \frac{(VC_{A_o}/v)_{M=1,5}}{(VC_{A_o}/v)_{M=1,0}} = 0{,}30$$

Nhưng C_{A_o}, V là giống nhau trong cả hai trường hợp do đó lưu lượng dòng nhập liệu mới là:

$$v_{M=1,5} = (v_{M=1})\left(\frac{1}{0{,}30}\right) = \frac{0{,}05}{0{,}3} = 0{,}17\ l/ph$$

như vậy năng suất tăng thêm 240%.

f) Năng suất của thiết bị phản ứng khuấy trộn:

Hình 4.3 với $X_A = 0{,}09$; $1 - X_A = 0{,}01$; M = 1,5 suy ra:

$$kC_{A_o}\tau = kC_{A_o}\frac{V}{v} = 190$$

do đó: $$v = \frac{kC_{A_o}V}{190} = \frac{(500 l/gmol.ph)(0,01 mol/l)(100 l)}{190} = 2,63\ l/ph$$

Ví dụ 4.2: 100 *gmolR/h* được sản xuất từ dòng nhập liệu là dung dịch bão hòa $A(C_{A_o} = 0,1 gmol/l)$. Phản ứng là: **A** ⟶ **R**, với phương trình vận tốc là $r_R = (0,2h^{-1})C_A$

Chi phí tác chất ở nồng độ C_{A_o} là ${}^{\$}A = 500^{\$}/gmolA$

Chi phí cho thiết bị phản ứng bao gồm: thiết bị, phụ tùng, nhân công, khấu hao ... là ${}^{\$}b = 10^{\$}/h.l$. Tìm thể tích bình phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định, suất lượng nhập liệu, độ chuyển hóa ở điều kiện tối ưu? Giá thành đơn vị của R ở điều kiện này? A không phản ứng được thải bỏ.

Giải: Đây là bài toán tối ưu giữa độ chuyển hóa cao (chi phí tác chất thấp) trong bình phản ứng lớn (chi phí thiết bị cao) với độ chuyển hóa thấp (chi phí tác chất cao) trong bình phản ứng nhỏ (chi phí thiết bị thấp). Lời giải là tìm biểu thức tính tổng chi phí và làm tối thiểu giá trị này. Trên căn bản 1h hoạt động, tổng chi phí là:

$${}^{\$}t = \begin{pmatrix}\text{Thể tích bình}\\ \text{phản ứng}\end{pmatrix}\left(\frac{\text{chi phí}}{\text{h.thể tích bình}}\right) + \begin{pmatrix}\text{Suất lượng}\\ \text{tác chất}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{Giá đơn vị}\\ \text{của tác chất}\end{pmatrix}$$

$${}^{\$}t = V.{}^{\$}b + F_{A_o}.{}^{\$}A$$

Với phản ứng bậc 1, (3.4) cho: $$V = \frac{F_{A_o}X_A}{kC_{A_o}(1-X_A)}$$

Năng suất sản xuất R là $F_R = F_{A_o}X_A = 100\ gmol/h$. Thay các giá trị vào biểu thức tính ${}^{\$}t$.

$${}^{\$}t = \frac{F_R}{kC_{A_o}(1-X_A)}\cdot{}^{\$}b + \frac{F_R}{X_A}\cdot{}^{\$}A = \frac{100}{0,2\times 0,1(1-X_A)}\cdot 10 + \frac{100}{X_A}\cdot 500 = \frac{50000}{(1-X_A)} + \frac{50000}{X_A}$$

Để tìm điều kiện ${}^{\$}t$ tối thiểu, lấy vi phân biểu thức trên và cho bằng không, ta được:

$$\frac{d({}^{\$}t)}{dX_A} = 0 = \frac{50000}{(1-X_A)^2} - \frac{50000}{X_A^2};\quad \text{hay}\quad X_A = 0,50$$

Như vậy điều kiện hoạt động tối ưu là:

Độ chuyển hóa $X_A = 0,50$

Suất lượng nhập liệu:

$$F_{A_o} = \frac{F_R}{X_A} = \frac{100}{0,5} = 200\ molA/h$$

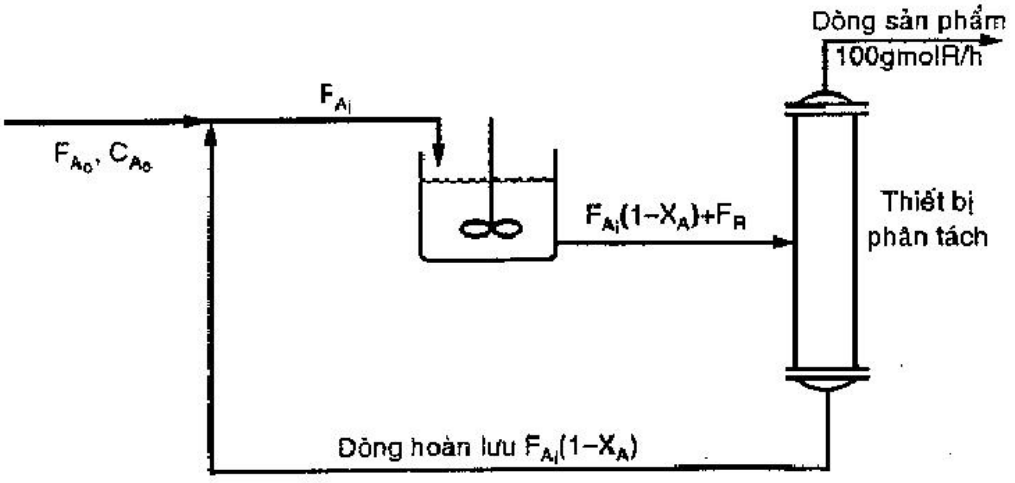
Thể tích bình phản ứng:

$$V = \frac{F_{A_o} X_A}{kC_{A_o}(1-X_A)} = \frac{100}{0,2\times 0,1\times 0,5} = 10.000\ l$$

Giá thành sản phẩm:

$$\frac{^{\$}t}{F_R} = \frac{V^{\$}b + F_{A_o}.{}^{\$}A}{F_R} = \frac{10000\times 10 + 200\times 500}{100} = 2000^{\$}/gmolR$$

Ví dụ 4.3: Giả sử rằng tất cả A không phản ứng trong dòng sản phẩm của ví dụ 4.2 được tách ra và đưa đến nồng độ đầu $C_{A_o} = 0,1\,gmolA/l$ của dòng nhập liệu với chi phí là $^{\$}r = 125^{\$}/gmolA$ hoàn lưu. Trong điều kiện làm việc mới, xác định độ chuyển hóa tối ưu và giá thành của R ở điều kiện này.



Hình 4.5: Ví dụ 4.3

Giải: Lời giải là tìm điều kiện tối ưu giữa bình phản ứng nhỏ và chi phí hoàn lưu cao với bình phản ứng lớn có chi phí hoàn lưu thấp. Theo sơ đồ, ta có cân bằng vật chất cho $1h$ hoạt động.

$$F_R = F_{A_i} X_A = F_{A_o} = 100\ gmol/h$$

Chi phí tổng cộng cho 1h hoạt động là:

$$\$t = \begin{pmatrix}\text{Thể tích}\\ \text{bình}\\ \text{phản ứng}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{chi phí}\\ \hline \text{h.thể tích bình}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Suất lượng}\\ \text{nhập liệu}\\ A\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{Giá đơn}\\ \text{vị của}\\ \text{tác chất}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Suất lượng}\\ \text{dòng A}\\ \text{hoàn lưu}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{Giá đơn}\\ \text{vị của A}\\ \text{hoàn lưu}\end{pmatrix}$$

$$\$t = V.\$b + F_{A_o}.\$A + F_{A_i}(1-X_A)\$r$$

Với suất lượng A vào bình phản ứng F_{A_i}: $\quad V = \dfrac{F_{A_i}X_A}{kC_{A_o}(1-X_A)}$

Khử F_{A_i} bằng phương trình cân bằng vật chất rồi thay vào biểu thức tính $\$t$.

$$\$t = \frac{F_{A_o}}{kC_{A_o}(1-X_A)}\$b + F_{A_o}.\$A + \frac{F_{A_o}}{X_A}(1-X_A).\$r$$

$$= \frac{100}{0,2\times 0,1(1-X_A)}\cdot 10 + 100\times 500 + 100\left(\frac{1-X_A}{X_A}\right)125$$

$$= \frac{50000}{1-X_A} + 50000 + 12500\left(\frac{1-X_A}{X_A}\right)$$

Lấy vi phân và cho bằng không:

$$\frac{d(\$t)}{dX_A} = 0 = \frac{50000}{(1-X_A)^2} - \frac{12500}{X_A^2}, \quad \text{suy ra:} \quad X_A = 0,33$$

Như vậy điều kiện làm việc tối ưu là:

Độ chuyển hóa $X_A = 0,33$

Thể tích bình phản ứng:

$$V = \frac{100}{0,2\times 0,1\times(1-0,33)} = 7500\ ltt$$

Suất lượng nhập liệu vào bình phản ứng:

$$F_{A_i} = \frac{F_{A_o}}{X_A} = 300\ gmolA/h, \quad \text{hay} \quad \upsilon = \frac{F_{A_o}}{C_{A_o}} = \frac{300}{0,1} = 3000\ l/h$$

Suất lượng dòng hoàn lưu $F_{A_i} - F_{A_o} = 200\ gmolA/h$

Giá thành đơn vị sản phẩm R:

$$\frac{\$t}{F_R} = \frac{50000/(1-0,33) + 50000 + 12500(0,67/0,33)}{100} = 1500\ \$/gmolR$$

4.2 HỆ NHIỀU BÌNH PHẢN ỨNG

1- Thiết bị phản ứng dạng ống mắc nối tiếp hay mắc song song

Xét j thiết bị phản ứng dạng ống mắc nối tiếp và đặt $X_1, X_2, ..., X_j$ là độ chuyển hóa của tác chất A khi rời thiết bị phản ứng 1, 2,..., j. Cân bằng vật chất dựa trên suất lượng của A vào thiết bị phản ứng đầu tiên, ta xác định được cho thiết bị phản ứng thứ i từ (3.25).

$$\frac{V_i}{F_{A_o}} = \int_{X_{A_{i-1}}}^{X_{A_i}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

Như vậy với j thiết bị mắc nối tiếp:

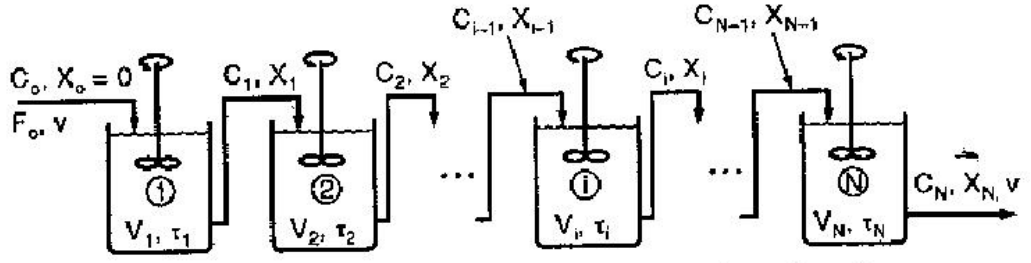
$$\frac{V}{F_{A_o}} = \sum_{i=1}^{j} \frac{V_i}{F_{A_o}} = \frac{V_1 + V_2 + ... + V_j}{F_{A_o}} = \int_{X_{A_0}=0}^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{(-r_A)} + \int_{X_{A_1}}^{X_{A_2}} \frac{dX_A}{(-r_A)} + ... + \int_{X_{A_{j-1}}}^{X_{A_j}} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \int_0^{X_{A_j}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

Như vậy j thiết bị phản ứng ống mắc nối tiếp có tổng thể tích V sẽ cho độ chuyển hóa bằng độ chuyển hóa trong một thiết bị phản ứng ống có thể tích V.

Với các thiết bị phản ứng dạng ống mắc song song, sự phân phối nhập liệu như thế nào để thành phần tại mỗi nhánh là giống nhau nghĩa là V/F hay τ cho mỗi nhánh là bằng nhau.

2- Thiết bị phản ứng khuấy trộn bằng nhau mắc nối tiếp

Xét j bình phản ứng khuấy trộn bằng nhau mắc nối tiếp. Nồng độ của dòng sẽ biến đổi từ bình nọ sang bình kia. Nếu số bình tăng vô cực, thể tích của mỗi bình giảm sao cho tổng thể tích của hệ là không đổi khi đó hệ đạt tới giới hạn là thiết bị phản ứng dạng ống. Sau đây ta sẽ khảo sát định lượng tính chất đặc trưng của hệ j bình khuấy trộn bằng nhau mắc nối tiếp với giả sử $\varepsilon_A = 0$.



Hình 4.6: *Hệ j bình khuấy trộn mắc nối tiếp*

a) Phản ứng bậc 1

Theo (3.3) cân bằng vật chất quanh bình thứ i cho cấu tử A là:

$$\tau_i = \frac{C_{A_o} V_i}{F_{A_o}} = \frac{V_i}{v} = \frac{C_{A_o}(X_{A_i} - X_{A_{i-1}})}{(-r_A)}$$

hay:
$$\tau_i = \frac{C_{A_o}[(1-\frac{C_{A_i}}{C_{A_o}}) - (1-\frac{C_{A_{i-1}}}{C_{A_o}})]}{kC_{A_i}} = \frac{C_{A_{i-1}} - C_{A_i}}{kC_{A_i}}$$

kết quả là:
$$\frac{C_{A_{i-1}}}{C_{A_i}} = 1 + k\tau_1 \qquad (4.5)$$

Với thời gian thể tích τ (hay thời gian lưu trung bình) là giống nhau cho tất cả j bình khuấy có thể tích bằng nhau V_i. Do đó:

$$\frac{C_{A_o}}{C_{A_j}} = \frac{1}{1-X_{A_j}} = \frac{C_{A_o}}{C_{A_1}} \cdot \frac{C_{A_1}}{C_{A_2}} \cdots \frac{C_{A_{j-1}}}{C_{A_j}} = (1+k\tau_i)^j \qquad (4.6a)$$

Sắp xếp lại, ta được cho cả hệ:

$$\tau_{jk} = j\tau_i = \frac{j}{k}[(\frac{C_{A_o}}{C_{A_j}})^{1/j} - 1] \qquad (4.6b)$$

Với thiết bị phản ứng dạng ống:

$$\tau_u = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A_o}}{C_A} \qquad (4.7)$$

Với (4.6b) và (4.7) ta có thể so sánh sự hoạt động của j bình phản ứng mắc nối tiếp với một thiết bị dạng ống hoặc một bình khuấy riêng lẻ. Kết quả được trình bày trên hình 4.7 cho phản ứng bậc 1 và khối lượng riêng biến đổi không đáng kể.

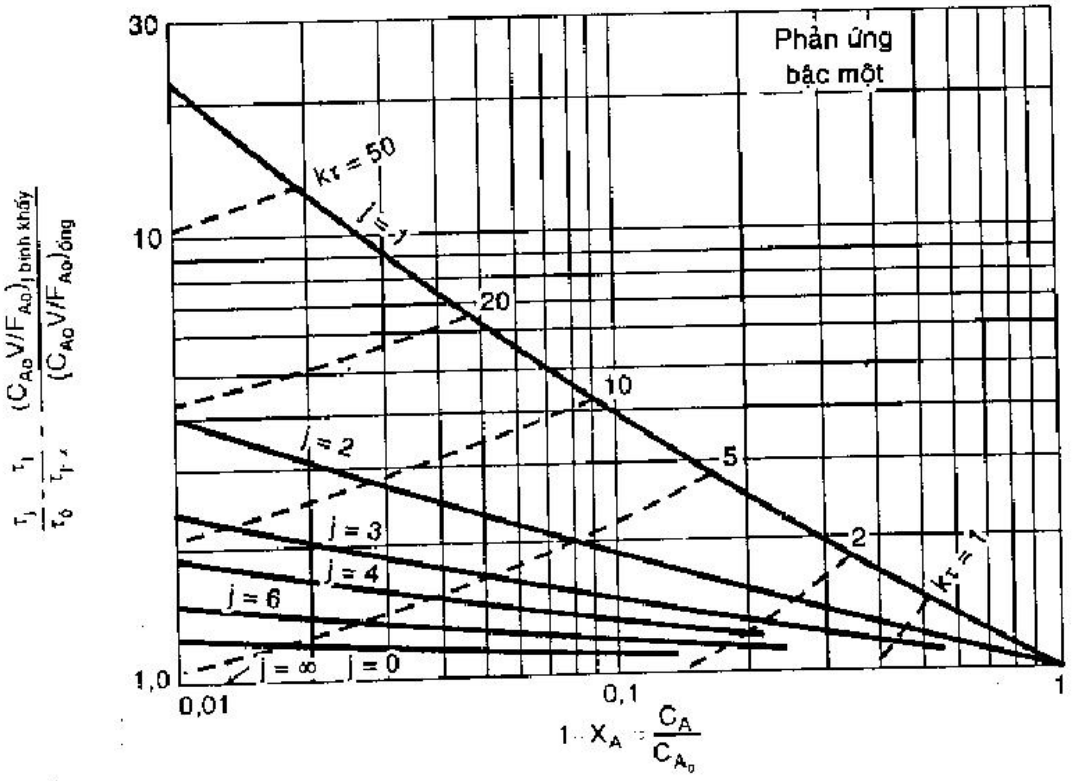
Với bình khuấy hoạt động liên tục, không có sự biến đổi thể tích và phản ứng là bậc 1.

$$\tau = \frac{C_{A_o} - C_A}{kC_A}; \text{ hay: } C_A = \frac{C_{A_o}}{1+k\tau}; \text{ với: } X_A = \frac{C_{A_o} - C_A}{C_{A_o}}$$

Kết hợp hai phương trình trên ta được:

$$X_A = \frac{\tau k}{1+\tau k}$$

Tích số τk thường được gọi là số **Damkohler** (Da) cho phản ứng và được dùng để ước tính độ chuyển hóa có thể đạt được trong bình phản ứng hoạt động liên tục. Với phản ứng bậc 2, $Da = \tau k C_{A_0}$. Giá trị của $Da = 0{,}1$ hoặc thấp hơn sẽ cho độ chuyển hóa nhỏ hơn 10% và $Da = 10$ hoặc lớn hơn sẽ cho độ chuyển hóa lớn hơn 90%.



Hình 4.7: So sánh sự hoạt động của bình ống với j bình khuấy trộn bằng nhau mắc nối tiếp cho phản ứng bậc 1, $A \rightarrow R$; $\varepsilon_A = 0$. Với cùng điều kiện nhập liệu, tung độ cho $V_j/V_ố$

2- Phản ứng bậc 2

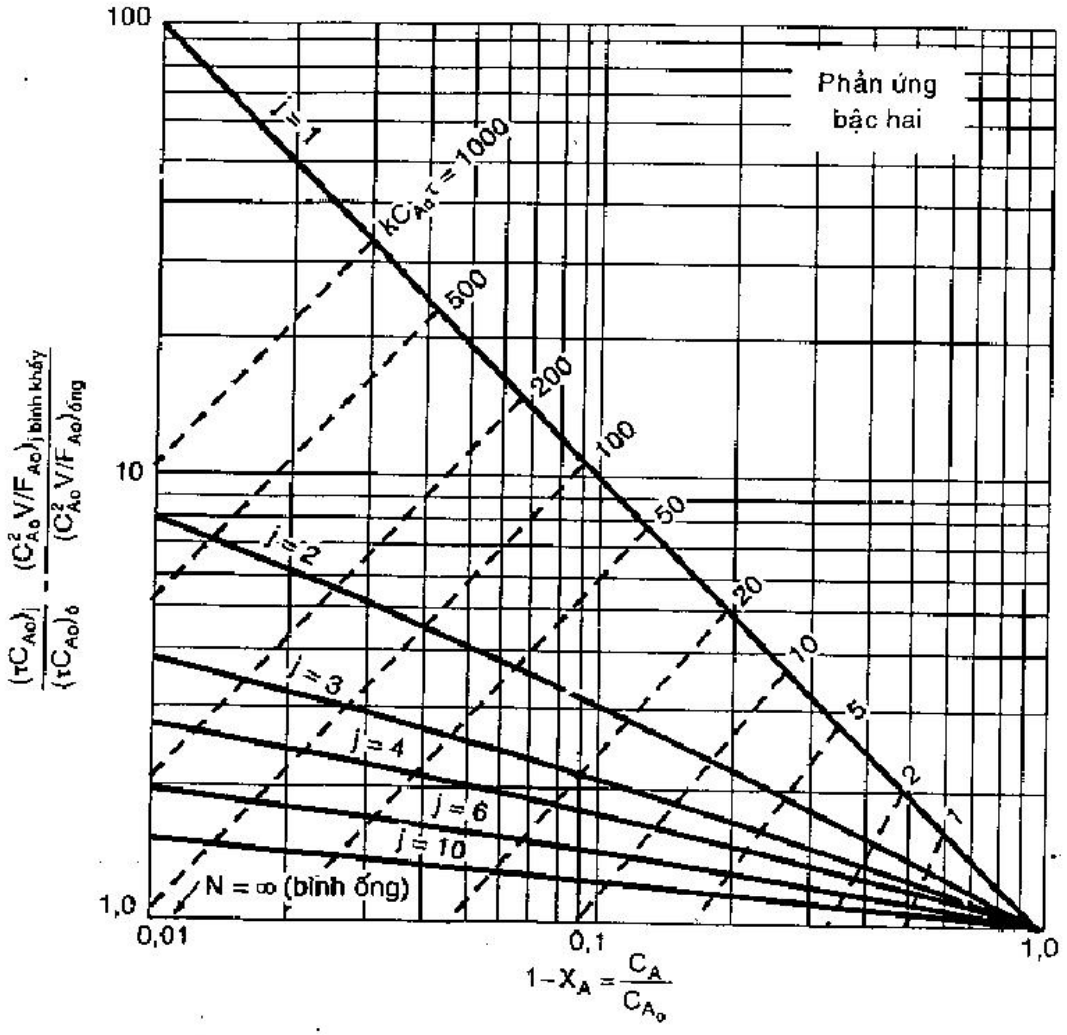
Với phản ứng bậc 2 loại hai phân tử ($M = 1$), chứng minh tương tự như trên cho j bình khuấy trộn mắc nối tiếp.

$$C_{A_j} = \frac{1}{2k\tau_i}\left(-1 + \sqrt{-1 \ldots + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_{A_0}k\tau_i}}}^{\,j=1}\right) \qquad (4.8a)$$

với dạng ống:

$$\frac{C_{A_0}}{C_A} = 1 + C_{A_0}k\tau \qquad (4.8b)$$

Kết quả được trình bày trên hình 4.8.



Hình 4.8: *So sánh sự hoạt động của bình ống với j bình khuấy trộn bằng nhau mắc nối tiếp cho phản ứng bậc 2,* $2A \rightarrow R$, $A + B \rightarrow R$ *với* $C_{A_o} = C_{B_o}$. *Với cùng điều kiện nhập liệu, tung độ cho* $V_j/V_ống$

Ví dụ 4.4: Một bình phản ứng dạng khuấy trộn chuyển hóa 90% tác chất *A* thành sản phẩm theo phản ứng bậc 2. Ta dự định thay bình này bằng hai bình có tổng thể tích bằng bình trước.

a) Với cùng độ chuyển hóa 90%, năng suất sẽ tăng bao nhiêu?

b) Nếu năng suất như trường hợp một bình, độ chuyển hóa sẽ tăng bao nhiêu?

Giả sử ta mắc nối tiếp với bình thứ nhất một bình thứ hai có cùng thể tích.

c) Với cùng độ chuyển hóa 90%, năng suất sẽ tăng bao nhiêu?

d) Với cùng năng suất, độ chuyển hóa sẽ tăng bao nhiêu?

Giải: Sử dụng (H.4.8)

a) Với cùng tổng thể tích, độ chuyển hóa $X_A = 0,90$; $1 - X_A = 0,10$ ta di chuyển từ $j = 1$ đến $j = 2$ được:

$$\frac{\tau_{j=1}}{\tau_{ô}} = 10 \quad và \quad \frac{\tau_{j=2}}{\tau_{ô}} = 3$$

do đó $$\frac{\tau_{j=1}}{\tau_{j=2}} = \frac{(C_{A_o} V/F_{A_o})_{j=1}}{(C_{A_o} V/F_{A_o})_{j=2}} = \frac{10}{3} = 3,33$$

với cùng C_{A_o} và V như vậy: $$\frac{(F_{A_o})_{j=2}}{(F_{A_o})_{j=1}} = 3,33$$

Như vậy năng suất tăng thêm 2,33 lần

b) Với năng suất không đổi cho cùng thể tích bình nên k,τ không đổi. Di chuyển theo đường này từ $j = 1$ đến $j = 2$ xác định được $1 - X_A = 0,046$ do đó $X_A = 0,954$.

c) Như trong câu a ta đã xác định được: $$\frac{\tau_{j=1}}{\tau_{j=2}} = 3,33$$

với $V_{j=2} = 2V_{j=1}$ nên $$\frac{(F_{A_o})_{j=2}}{(F_{A_o})_{j=1}} = 2(3,33) = 6,66.$$

Do đó năng suất tăng thêm 5,66 lần.

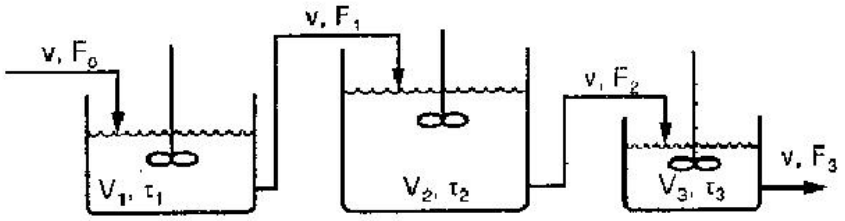
d) Với một bình đạt độ chuyển hóa 0,90 ta có từ hình 4.8 là $kC_{A_o}\tau = 90$. Với hai bình phản ứng có thời gian lưu gấp đôi do đó $kC_{A_o}\tau = 180$. Đường này cắt đường $j = 2$ cho $1 - X_A = 0,026$ suy ra $X_A = 0,974$.

3- Hệ bất kỳ các thiết bị phản ứng

Với các hệ bất kỳ gồm nhiều bình khuấy trộn có thể tích khác nhau mắc nối tiếp, bình khuấy mắc nối tiếp với thiết bị dạng ống hoặc vừa song song - nối tiếp các bình khuấy và thiết bị dạng ống, bài toán được giải bằng cách giải lần lượt các phương trình thiết kế thích hợp.

4- Giải bằng đồ thị hệ nhiều bình khuấy trộn mắc nối tiếp

Để giải bằng độ thị ta vẽ đường biểu diễn $(-r_A)$ theo C_A - ví dụ xét trường hợp có ba bình khuấy trộn không bằng nhau mắc nối tiếp như hình 4.9.



Hình 4.9: Hệ nhiều bình khuấy không bằng nhau mắc nối tiếp

Từ 3.3, ta viết cho cấu tử A trong bình thứ nhất:

$$\tau_1 = \frac{V_1}{v} = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{(-r_A)_1}; \quad \text{hay:} \quad \frac{-1}{\tau_1} = \frac{(-r_A)_1}{C_{A_1} - C_{A_0}} \tag{4.9}$$

tương tự cho bình phản ứng thứ i:

$$\frac{-1}{\tau_i} = \frac{(-r_A)_i}{C_{A_i} - C_{A_{i-1}}} \tag{4.10}$$

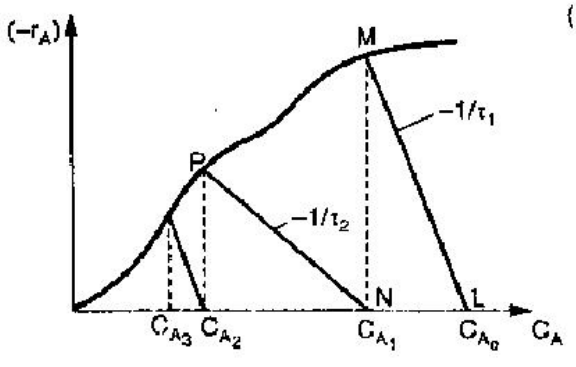
Trên hình 4.10 vẽ đường cong $(-r_A)$ theo C_A. Để tìm các điều kiện cho bình thứ nhất để ý rằng:

a) Nồng độ dòng vào C_{A_0} biết trước (điểm L)

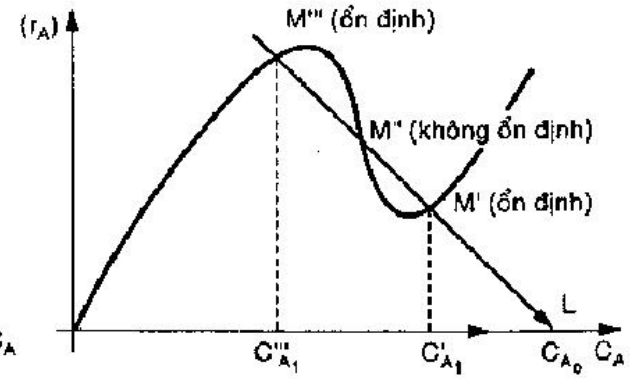
b) C_{A_1} và $(-r_A)_1$ tương ứng với điểm M trên đường cong

c) Hệ số góc của đoạn $LM = MN/NL = (-r_{A_1})/(C_{A_1} - C_{A_0}) = -1/\tau_1$.

Như vậy từ L vẽ đoạn thẳng có hệ số góc $-1/\tau_1$ cho đến khi cắt đường cong tại điểm M cho ta C_{A_1}. Tương tự từ N ta vẽ đường thẳng có hệ số góc $-1/\tau_2$ cắt đường cong tại P cho ta nồng độ C_{A_2}.



Hình 4.10: Giải bằng đồ thị hệ nhiều bình khuấy mắc nối tiếp

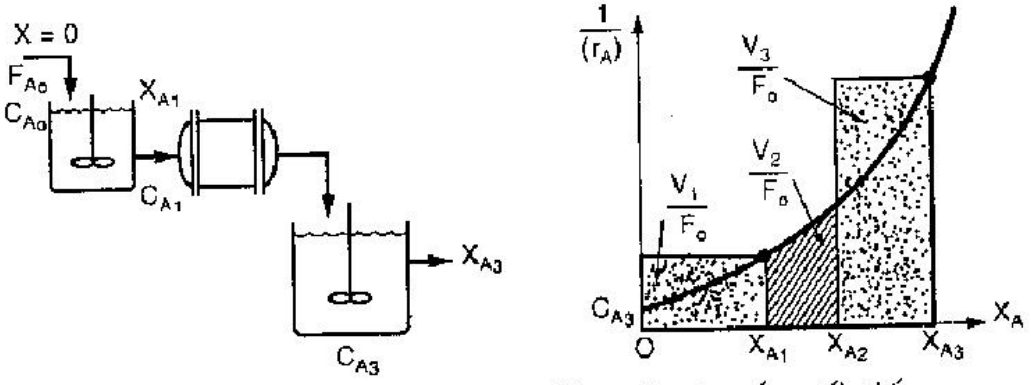


Hình 4.11: Dạng đường cong $(-r_A)$ theo C_A bất thường

Với phản ứng có đường biểu diễn $(-r_A)$ theo C_A có dạng như hình 4.11 thì đường LM có thể cắt tại ba điểm M', M'', M''' tương ứng với ba giá trị nồng độ có thể có M' và M''' tương ứng với điều kiện

hoạt động ổn định. *M"* là điều kiện không ổn định với ý nghĩa là một sự biến đổi nồng độ nhỏ (cao hơn hoặc thấp hơn) sẽ làm cho hệ chuyển đến điểm *M'* hay *M"'*.

5- Các bình phản ứng khác loại mắc nối tiếp



***Hình 4.12:** Bình phản ứng khác loại mắc nối tiếp*

Nếu các bình phản ứng khác loại mắc nối tiếp có dạng như hình 4.12, ta có thể viết cho ba bình phản ứng là:

$$\frac{V_1}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_1} - X_{A_0}}{(-r_A)_1}; \quad \frac{V_2}{F_{A_0}} = \int_{X_{A_1}}^{X_{A_2}} \frac{dX_A}{(-r_A)_2}; \quad \frac{V_3}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_3} - X_{A_2}}{(-r_A)_3}$$

Các biểu thức trên được biểu diễn bằng đồ thị trên hình 4.12 cho phép ta tiên đoán độ chuyển hóa chung của cả hệ thống hay độ chuyển hóa trung gian giữa các bình. Điều này cần thiết cho việc tính toán các quá trình trao đổi nhiệt trung gian.

4.3 THIẾT KẾ CHO PHẢN ỨNG ĐA HỢP

Ở đây ta sẽ xét đến hai loại phản ứng thường gặp:

- Phản ứng song song
- Phản ứng nối tiếp.

Hai yêu cầu cần đáp ứng:

- Thể tích bình phản ứng nhỏ
- Sản phẩm chính đạt năng suất cực đại.

Yêu cầu nào cần được ưu tiên thì ta phải xét đến khía cạnh kinh tế. Nói chung việc phân phối sản phẩm sẽ kiểm soát khi:

a) Phản ứng không quá chậm

b) Chi phí nguyên liệu lớn hơn chi phí thiết bị tính trên cùng một căn bản thời gian

c) Chi phí tinh chế, hoàn lưu nguyên liệu lớn hơn chi phí của bình phản ứng.

Dưới đây ta xét đến sự phân phối sản phẩm là yếu tố kiểm soát trong trường hợp ε_A giả sử bằng 0. Nếu thể tích bình là yếu tố kiểm soát, thì việc xem xét về cơ bản là giống như cho trường hợp phản ứng đơn.

1- Phản ứng song song

Khảo sát định tính sự phân phối sản phẩm

Xét phản ứng phân hủy A:

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{R} \text{ (chính)} \qquad (4.11a)$$

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_2} \mathbf{S} \text{ (phụ)} \qquad (4.11b)$$

với phương trình vận tốc tương ứng:

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{a_1} \qquad (4.12a)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{a_2} \qquad (4.12b)$$

Chia hai phương trình cho nhau ta được biểu thức vận tốc thành lập tương đối của R và S.

$$\frac{r_S}{r_R} = \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{a_2 - a_1} \qquad (4.13)$$

Tăng hoặc giảm vế phải của (4.13) sẽ làm tăng hoặc giảm tương ứng tỉ số C_S/C_R. Ta thấy ở vế phải chỉ có C_A là có thể làm thay đổi giá trị của vế phải vì k_1, k_2, a_1, a_2 là hằng số với phản ứng và nhiệt độ cho trước.

C_A được giữ ở giá trị thấp trong suốt quá trình phản ứng bằng những cách sau:

1- Dùng bình phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định trong đó nồng độ tác chất giảm ngay đến nồng độ dòng ra có giá trị thấp nhất.

2- Dùng dòng hoàn lưu để pha loãng dòng nhập liệu như vậy hạ thấp nồng độ tác chất trong bình phản ứng.

3- Giảm áp suất hay tăng lượng khí trơ trong phản ứng pha khí.

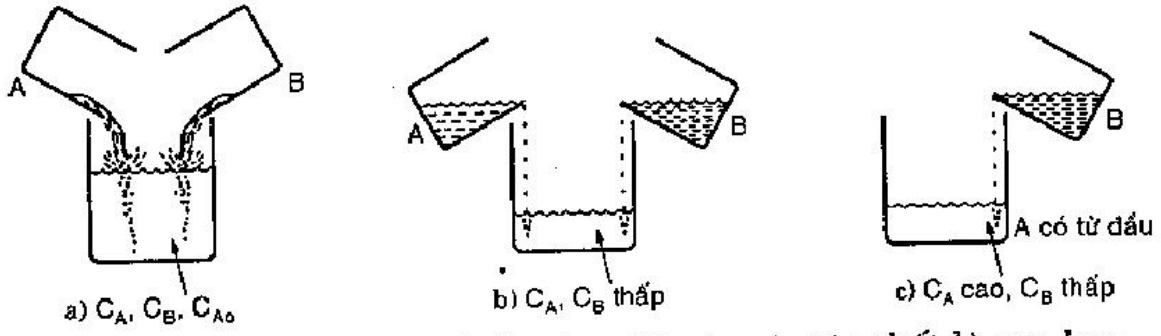
Ngược lại, C_A được giữ ở giá trị cao bằng những cách sau:

1- Dùng bình phản ứng khuấy trộn hoạt động gián đoạn hoặc thiết bị phản ứng dạng ống trong đó nồng độ C_A bắt đầu ở giá trị cao sau đó giảm dần.

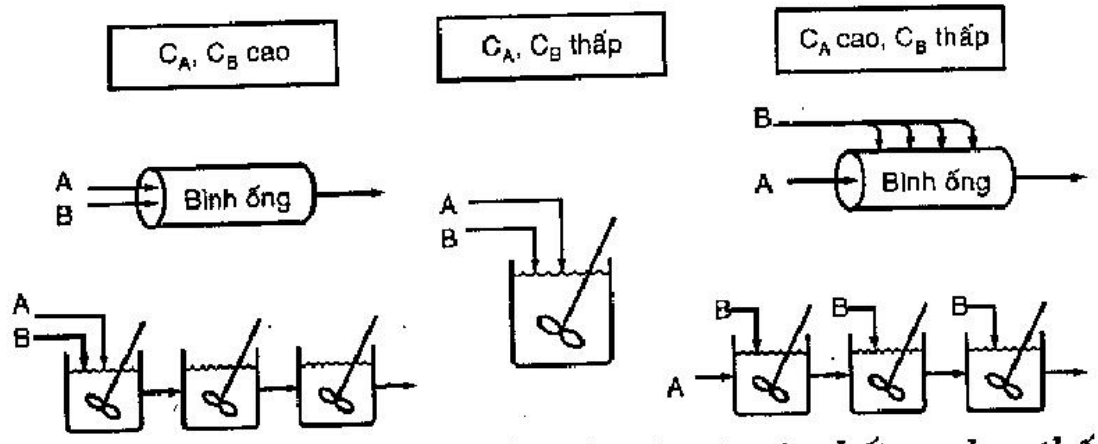
2- Không dùng dòng hoàn lưu.

3- Tăng áp suất hay giảm lượng khí trơ trong phản ứng pha khí.

- Nếu $a_1 < a_2$, phản ứng chính có bậc nhỏ hơn phản ứng phụ, để tạo thuận lợi cho phản ứng chính cần duy trì tác chất ở nồng độ thấp trong bình phản ứng lớn. Trong trường hợp này thiết kế tối ưu là cân bằng tính kinh tế giữa chi phí phân tách sản phẩm phụ S và chi phí thiết bị, điều hành cho bình phản ứng lớn hơn.



Hình 4.13: *Mô hình cho thấy nồng độ của các tác chất là cao hay thấp cho quá trình gián đoạn hoặc bán liên tục*



Hình 4.14: *Mô hình cho thấy nồng độ của các tác chất cao hay thấp cho quá trình ổn định*

• Nếu $a_1 > a_2$ bậc phản ứng chính lớn hơn bậc của phản ứng phụ và $a_2 - a_1$ âm. Do đó tỉ số C_S/C_R nhỏ khi C_A lớn nên sử dụng bình phản ứng khuấy trộn hoạt động gián đoạn hoặc thiết bị phản ứng dạng ống.

• Nếu $a_1 = a_2$, hai phản ứng có cùng bậc nên:

$$\frac{r_S}{r_R} = \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} = const$$

Như vậy sự phân phối sản phẩm chỉ phụ thuộc vào k_1, k_2 không phụ thuộc vào loại thiết bị phản ứng.

Ngoài việc kiểm soát C_A, ta có thể kiểm soát sự phân phối sản phẩm bằng cách thay đổi k_2/k_1. Điều này có thể được thực hiện bằng một trong hai cách sau:

1- Thay đổi nhiệt độ phản ứng.

2- Sử dụng chất xúc tác thích hợp để gia tốc hoặc kìm hãm một phản ứng xác định.

Với những phản ứng song song có dạng:

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \xrightarrow{k_1} \mathbf{R}\ \text{(chính)} \qquad (4.14a)$$

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \xrightarrow{k_2} \mathbf{S}\ \text{(phụ)} \qquad (4.14b)$$

với các phương trình vận tốc:

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1} \qquad (4.15a)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2} \qquad (4.15b)$$

Chia hai phương trình (4.15a) và (4.15b) ta được:

$$\frac{r_S}{r_R} = \frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{a_2 - a_1} C_B^{b_2 - b_1} \qquad (4.16)$$

Để $\frac{dC_S}{dC_R}$ tối thiểu ta phải làm tối thiểu $\frac{k_2}{k_1} C_A^{a_2 - a_1} C_B^{b_2 - b_1}$. Như vậy ta phải xét riêng: $a_2 - a_1$; $b_2 - b_1$ là dương hay âm.

Ví dụ 4.5: Giả sử có phản ứng pha lỏng.

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \xrightarrow{k_1} \mathbf{R} + \mathbf{T}\ \text{(chính)}$$

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \xrightarrow{k_2} \mathbf{S} + \mathbf{U}\ \text{(phụ)}$$

với phương trình vận tốc thành lập sản phẩm như sau:

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{dC_T}{dt} = k_1 C_A C_B^{0,3} \quad \text{(A)}$$

và:

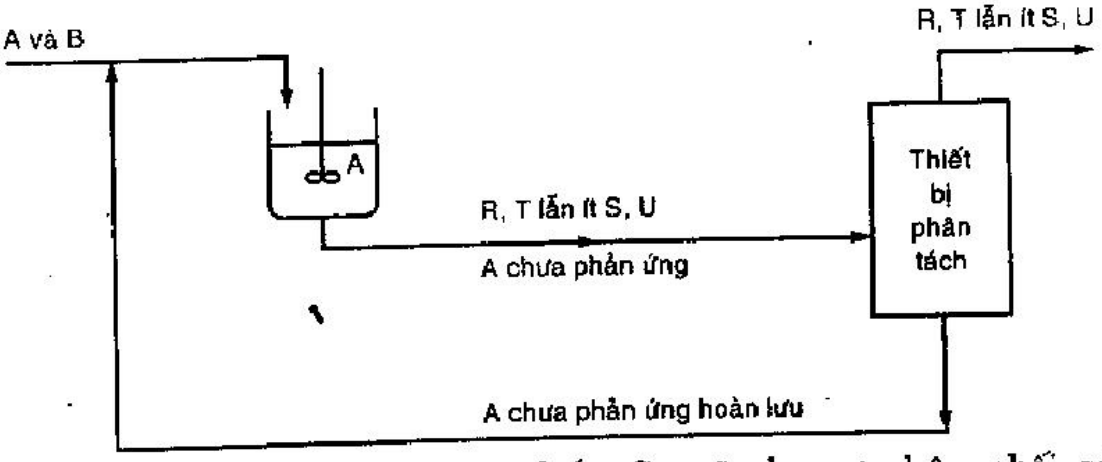
$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{dC_U}{dt} = k_2 C_A^{0,5} C_B^{1,8} \quad \text{(B)}$$

Chi phí tác chất tương đối cao, tuy nhiên chi phí phân tách tác chất ra khỏi sản phẩm là thấp. Ngoài ra kìm hãm sự thành lập S, U là quan trọng hơn là có bình phản ứng nhỏ vì chi phí phân tách S, U cao và chi phí tác chất lớn. Đề nghị mô hình hệ thống để sản xuất R, T.

Giải: Chia phương trình (B) cho (A):

$$\frac{dC_S}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{0,5-1,0} C_B^{1,8-0,3} = \frac{k_2}{k_1} \frac{C_B^{1,5}}{C_A^{0,5}} \quad \text{(C)}$$

Để dC_S/dC_R đạt cực tiểu thì C_A phải lớn và C_B nhỏ. Ngoài ra ảnh hưởng của C_B lớn hơn C_A do số mũ lớn hơn. Sơ đồ phù hợp với hai điều kiện trên là bình phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định với lượng thừa A. Chi phí phân tách A rẻ và giá A đắt nên A sẽ được hoàn lưu. Sơ đồ được trình bày ở hình vẽ.



Theo phương trình (C) hạ thấp C_B sẽ cho sự phân phối sản phẩm thuận lợi, như vậy với năng suất cho trước, bình phản ứng sẽ lớn. Cân bằng kinh tế giữa chi phí phân tách tác chất, sản phẩm, chi phí tác chất A, chi phí điều hành bình phản ứng lớn với chi phí do sự hiện diện với lượng lớn T, U sẽ xác định kích thước tối ưu của bình phản ứng.

Khảo sát định lượng sự phân phối sản phẩm và kích thước bình phản ứng

Xét phản ứng (4.11), định nghĩa φ, là phần tác chất A phản ứng tại thời điểm bất kỳ để tạo thành R, được gọi là hiệu suất tức thời tạo thành R. Như vậy:

$$\varphi = \frac{r_R}{(-r_A)} = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{dC_R}{dC_R + dC_S} \tag{4.17}$$

Từ (4.12): $$\varphi = \frac{k_1 C_A^{a_1}}{k_1 C_A^{a_1} + k_2 C_A^{a_2}} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1) C_A^{a_2 - a_1}}$$

Tổng quát thì C_A thay đổi nên φ thay đổi theo. Định nghĩa Φ, là phần của tất cả A đã phản ứng tạo thành R, được gọi là hiệu suất tổng quát tạo thành R. Như vậy:

$$\Phi = \frac{C_{R_f}}{C_{A_o} - C_{A_f}} = \left(\frac{C_R}{C_R + C_S}\right)_f \tag{4.18}$$

C_{R_f} là nồng độ của R tại dòng ra khỏi bình phản ứng được xác định bởi (4.17):

$$C_{R_f} = \int_0^{C_{R_f}} dC_R = -\int_{C_{A_0}}^{C_{A_f}} \varphi dC_A \tag{4.19}$$

Qua các phương trình trên hiệu suất tạo thành R được định nghĩa chỉ trên một tác chất A. Tổng quát hiệu suất này có thể dựa trên một tác chất, tất cả tác chất hoặc tất cả sản phẩm tạo thành.

Ta xét phần tác chất biến đổi thành R cho từng loại bình phản ứng khác nhau. Từ (4.18) và (4.19) cho thiết bị phản ứng dạng ống:

$$\Phi_ố = \frac{C_{R_f}}{C_{A_o} - C_{A_f}} = \frac{-1}{C_{A_o} - C_{A_f}} \int_{C_{A_o}}^{C_{A_f}} \varphi dC_A \tag{4.20}$$

Giả sử áp dụng (4.12):

$$\Phi_ố = \frac{-1}{C_{A_o} - C_{A_f}} \int_{C_{A_o}}^{C_{A_f}} \frac{dC_A}{1 + (k_2/k_1) C_A^{a_2 - a_1}} \tag{4.21}$$

Với bình khuấy trộn hoạt động ổn định, hiệu suất nhất thời là hằng số nên: $\Phi_k = \varphi$ (4.22)

Áp dụng (4.12): $$\Phi_k = \frac{1}{1+(k_2/k_1)C_A^{a_2-a_1}}$$

Với j bình khuấy trộn mắc nối tiếp trong đó nồng độ tác chất A ra khỏi mỗi bình là $C_{A_1}, C_{A_2}, ..., C_{A_j}$, hiệu suất tổng quát sẽ là:

$$\varphi_1(C_{A_o} - C_{A_1}) + \varphi_2(C_{A_1} - C_{A_2}) + ... + \varphi_j(C_{A_{j-1}} - C_{A_j}) = \Phi_k(C_{A_o} - C_{A_j})$$

từ đó $$\Phi_k = \frac{\sum_{i=1}^{j} \varphi_i \Delta C_i}{\sum_{i=1}^{j} \Delta C_i} \quad (4.23)$$

Áp dụng (4.12):

$$\Phi_k = \frac{\frac{-\Delta C_1}{1+(k_2/k_1)C_{A_1}^{a_2-a_1}} + \frac{-\Delta C_2}{1+(k_2/k_1)C_{A_2}^{a_2-a_1}} + ... + \frac{-\Delta C_j}{1+(k_2/k_1)C_{A_j}^{a_2-a_1}}}{C_{A_o} - C_{A_j}} \quad (4.24)$$

Ví dụ 4.6: Cho phản ứng pha lỏng:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R \text{ (chính)}$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} S \text{ (phụ)}$$

với phương trình vận tốc là:

$$\frac{dC_R}{dt} = 1,0C_A C_B^{0,3}, mol/l.ph; \qquad \frac{dC_S}{dt} = 1,0C_A^{0,5}C_B^{1,8}, mol/l.ph$$

Tìm tỉ lệ chất không mong muốn S trong sản phẩm trong những điều kiện sau.

a) Nhập liệu đẳng mol, thiết bị dạng ống, độ chuyển hóa 90%.

b) Nhập liệu đẳng mol, bình khuấy ổn định, độ chuyển hóa 90%.

c) Sử dụng lượng thừa A để kìm hãm phản ứng phụ, hoàn lưu A chưa phản ứng nếu là tác chất đắt tiền. Tìm tỉ lệ S trong sản phẩm nếu nhập liệu chứa 99% *mol A*, 1% *mol B*, độ chuyển hóa của tác chất giới hạn đạt 90%.

d) Với điều kiện của các câu a, b, c, tìm thể tích bình phản ứng để phản ứng 100 *molB/ph*.

Khối lượng riêng của A, B tinh khiết là 20 *mol/l*.

Giải: Hiệu suất nhất thời của R được cho bởi (4.17):

$$\varphi = \frac{dC_R}{dC_R + dC_S} = \frac{k_1 C_A C_B^{0,3}}{k_1 C_A C_B^{0,3} + k_2 C_A^{0,5} C_B^{1,8}} = \frac{1}{1 + C_A^{-0,5} C_B^{1,5}}$$

a) Nhập liệu đẳng mol A và B tinh khiết, độ chuyển hóa 90%.

Ta có: $C_A = C_B, C_{A_o} = C_{B_o} = 10\ mol/l$

$$C_{A_f} = C_{B_f} = 1\ mol/l$$

Hiệu suất tổng quát của R trong thiết bị dạng ống được cho bởi:

$$\Phi_\delta = \frac{-1}{C_{A_o} - C_{A_f}} \int_{C_{A_o}}^{C_{A_f}} \varphi dC_A = \frac{-1}{10-1} \int_{10}^{1} \frac{dC_A}{1 + C_A} = \frac{1}{9} \ln(1 + C_A)\Big|_1^{10} = 0,19$$

Do đó tỉ lệ S trong sản phẩm là 81%.

b) Với bình khuấy trộn hoạt động ổn định, điều kiện như câu a), ta có:

$$\Phi_k = \varphi = \frac{1}{1 + C_{A_f}} = \frac{1}{1+1} = 0,5$$

Do đó tỉ lệ S trong sản phẩm là 50%

c) Với tỉ lệ A : B trong nhập liệu là 99 : 1, độ chuyển hóa của B là 90% nên $C_A \neq C_B$

$$C_{A_o} = 20 \times 0,99 = 19,8\ mol/l;\ C_{A_f} = 19,8 - 0,2 \times 0,9 = 19,62\ mol/l$$

$$C_{B_o} = 20 \times 0,01 = 0,2\ mol/l;\ C_{B_f} = 0,2 - 0,2 \times 0,9 = 0,02\ mol/l$$

Như vậy hiệu suất tổng quát tạo thành R trong bình khuấy trộn hoạt động ổn định là:

$$\Phi_k = \varphi = \frac{1}{1 + C_A^{-0,5} . C_B^{1,5}} = \frac{1}{1 + (19,62)^{-0,5} \times (0,02)^{1,5}} = 0,999361$$

Do đó tỉ lệ S trong sản phẩm là 0,064%.

d) Thể tích thiết bị phản ứng dạng ống để phản ứng 100 *mol A/ph* ở điều kiện câu a.

$$\frac{V, l}{F_{A_o}, molA/ph} = \int_0^{X_{A_f}} \frac{dX_A}{(-r_A), molA/l.ph}$$

nhưng: $$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} + \frac{dC_S}{dt} = 1{,}0C_AC_B^{0,3} + 1{,}0C_A^{0,5}C_B^{1,8}$$

nên: $$\frac{V}{F_{A_o}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{C_A^{1,3} + C_A^{2,3}} \text{ với } dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A_o}}$$

suy ra: $$V = \frac{F_{A_o}}{C_{A_o}} \int_{C_{A_o}}^{C_{Af}} \frac{-dC_A}{C_A^{1,3} + C_A^{2,3}} = \frac{100}{10} \int_1^{10} \frac{dC_A}{C_A^{1,3}(1 + C_A)}$$

Tích phân bằng đồ thị cho: $V = \frac{100}{10}(0{,}477) = 4{,}771$

Thể tích bình khuấy trộn hoạt động ổn định với điều kiện câu b:

$$\frac{V}{F_{A_o}} = \frac{X_{A_f} - X_{A_o}}{(-r_A)_f} = \frac{1 - (C_{A_f}/C_{A_o})}{k_1 C_{A_f} C_{B_f}^{0,3} + k_2 C_{A_f}^{0,5} C_{B_f}^{1,8}}$$

$$V = \frac{F_{A_o}(1 - C_{A_f}/C_{A_o})}{C_{A_f}^{1,3} + C_{A_f}^{2,3}} = \frac{100(1 - 1/10)}{1 + 1} = 45 \; l$$

Thể tích bình khuấy trộn hoạt động ổn định với điều kiện câu c:

$$\frac{V}{F_{A_o}} = \frac{X_{A_f}}{(-r_A)_f} \quad \text{hay} \quad \frac{V}{F_{B_o}} = \frac{X_{B_f}}{(-r_B)_f} \text{ (vì } B \text{ là tác chất giới hạn)}$$

$$V = \frac{F_{B_o}(1 - C_{B_f}/C_{B_o})}{k_1 C_{A_f} C_{B_f}^{0,3} + k_2 C_{A_f}^{0,5} C_{B_f}^{1,8}} = \frac{100(1 - 1/10)}{(19{,}62)(0{,}02)^{0,3} + (19{,}62)^{0,5}(0{,}02)^{1,8}}$$

$$= \frac{100 \times 0{,}9}{6{,}08 + 0{,}00385} = 14{,}8 \; l$$

Tóm tắt kết quả phản ứng 100 *mol B/ph*, độ chuyển hóa 90%

Loại thiết bị phản ứng	Tỉ số A : B trong nhập liệu	Tỉ lệ S trong sản phẩm, %	Thể tích thiết bị phản ứng, lít
Ống	1:1	81	4,8
Khuấy	1:1	50	45
Khuấy	99:1	0,064	14,8

2- Phản ứng nối tiếp

Phản ứng nối tiếp bậc 1

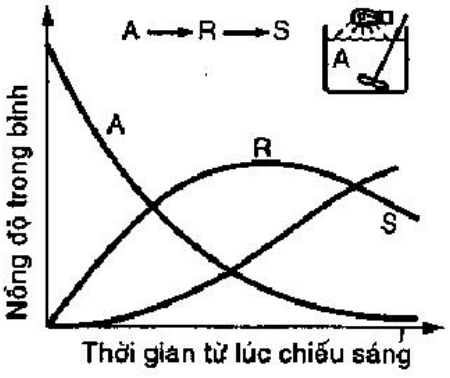
Xét phản ứng: $$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{R} \xrightarrow{k_2} \mathbf{S} \qquad (4.25)$$

được xúc tác bằng ánh sáng. Với cường độ ánh sáng cho trước, phương trình vận tốc được viết như sau:

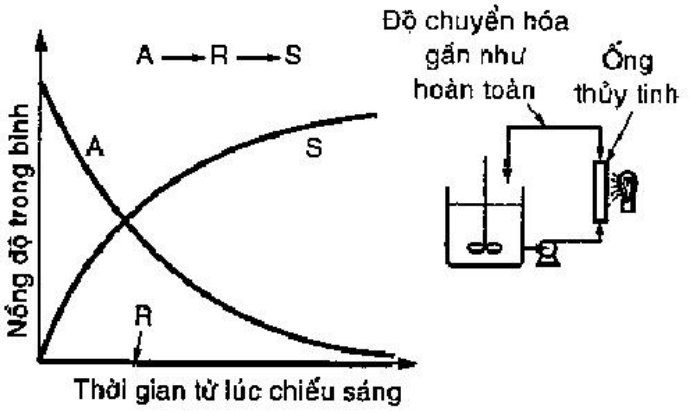
$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \tag{4.26}$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \tag{4.27}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \tag{4.28}$$



Hình 4.15: Đường biểu diễn nồng độ - thời gian cho hỗn hợp phản ứng được chiếu sáng cùng lúc



Hình 4.16: Đường biểu diễn nồng độ - thời gian khi hỗn hợp phản ứng được chiếu sáng một phần

1- Khảo sát định tính sự phân phối sản phẩm

Tùy theo cách chiếu sáng hỗn hợp phản ứng ta có thể có hai dạng phân phối sản phẩm như hình 4.15 và hình 4.16.

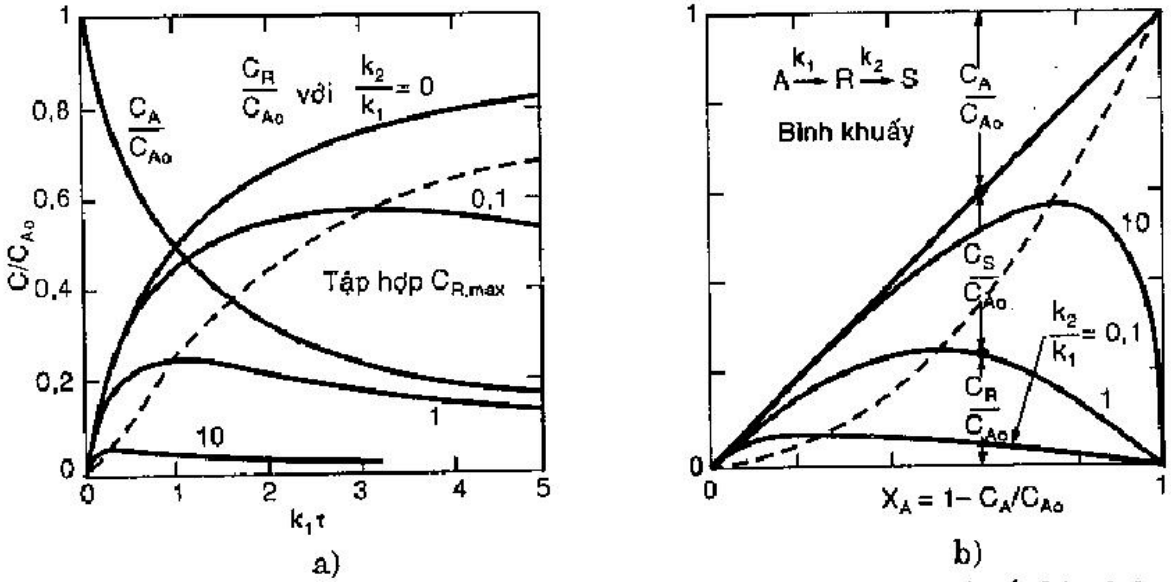
Hai phương pháp thực hiện phản ứng này cho ta hai sự phân phối sản phẩm khác nhau: một cho nồng độ R qua điểm cực đại; một hầu như cho nồng độ R không đáng kể.

Từ đó ta có nguyên tắc là: với độ chuyển hóa của tác chất cho trước, lượng chất trung gian đạt cực đại khi hỗn hợp là đồng nhất hay không xảy ra sự khuấy trộn vật liệu có độ chuyển hóa ở các giai đoạn khác nhau. Các cách khác sẽ cho nồng độ chất trung gian thấp hơn. Giữa hai trường hợp này không có trường hợp trung gian.

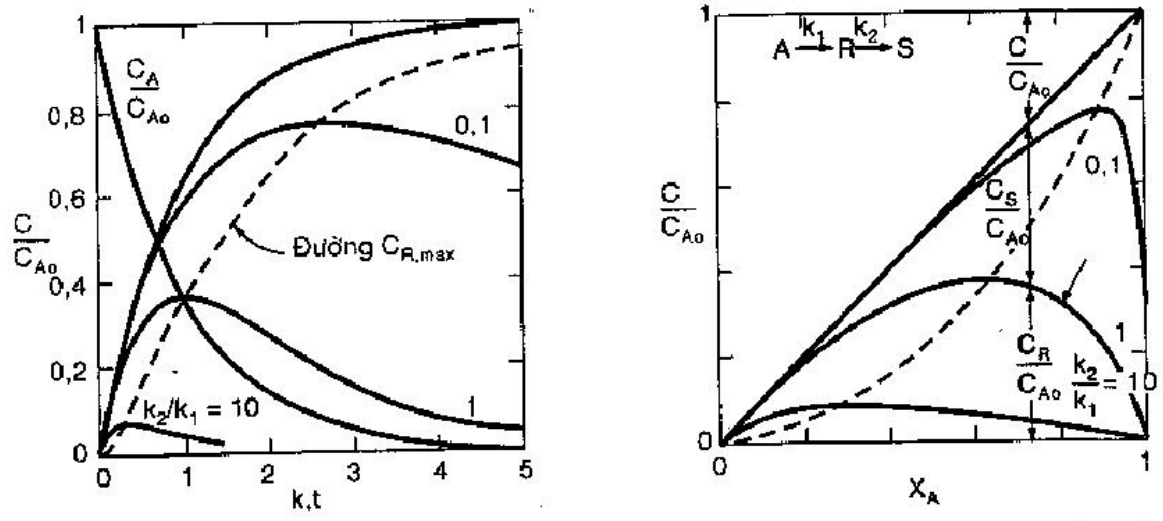
Chất trung gian R thường là sản phẩm mong muốn, nguyên tắc này sẽ chi phối việc lựa chọn thiết bị phản ứng. Ví dụ, thiết bị phản ứng dạng ống và bình khuấy hoạt động gián đoạn sẽ cho hiệu suất R cực đại bởi vì trong hai hệ này không có sự khuấy trộn của hai lưu

chất có thành phần khác nhau. Mặt khác bình khuấy trộn hoạt động ổn định sẽ không cho hiệu suất R cao vì luôn luôn có dòng A nguyên chất trộn vào với hỗn hợp đang phản ứng ở trong bình.

2- Khảo sát định lượng: thiết bị dạng ống hoặc bình khuấy hoạt động gián đoạn



Hình 4.17: Đường biểu diễn nồng độ – thời gian lưu cho thiết bị phản ứng dạng ống với phản ứng loại: $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$



Hình 4.18: Nồng độ tương đối của các cấu tử trong phản ứng nối tiếp $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$

Trong Chương 2 ta đã xác định các phương trình liên hệ giữa nồng độ các chất theo thời gian. Nếu t là thời gian lưu ta có:

$$\frac{C_A}{C_{A_o}} = e^{-k_1 t} \tag{2.40}$$

$$\frac{C_R}{C_{A_o}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \quad C_S = C_{A_o} - C_A - C_R \tag{2.42}$$

$$\frac{C_{R\max}}{C_{A_o}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)} \tag{2.45}$$

và
$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \tag{2.44}$$

Đây cũng là thời điểm mà vận tốc thành lập S tăng nhanh nhất. Hình 4.17 cho ta đường biểu diễn C_R theo t theo các tỉ số k_2/k_1 khác nhau.

3- Khảo sát định lượng: bình khuấy trộn hoạt động ổn định

Ở trạng thái ổn định cân bằng vật chất cho cấu tử bất kỳ theo (3.1) khi không có số hạng tích lũy.

$F_{A_o} = F_A + (-r_A)V$; hay $vC_{A_o} = vC_A + k_1 C_A V$; với: $\tau = t = V/v$

ta có:
$$\frac{C_A}{C_{A_o}} = \frac{1}{1 + k_1 \bar{t}} \tag{4.29}$$

Với cấu tử R cân bằng vật chất cho:

$$vC_{R_o} = vC_R + (r_R)V; \quad \text{hay:} \quad 0 = vC_R + (-k_1 C_A + k_2 C_R)V$$

Thay (4.29) vào ta được:

$$\frac{C_R}{C_{A_o}} = \frac{k_1 \bar{t}}{(1 + k_1 \bar{t})(1 + k_2 \bar{t})} \tag{4.30}$$

C_S được xác định theo biểu thức:

$$C_A + C_R + C_S = C_{A_o} = const$$

hay
$$\frac{C_S}{C_{A_o}} = \frac{k_1 k_2 \bar{t}^2}{(1 + k_1 \bar{t})(1 + k_2 \bar{t})} \tag{4.31}$$

Thời điểm và giá trị cực đại của R được xác định bằng cách lấy $dC_R/d\bar{t} = 0$. Vậy:

$$\frac{dC_R}{d\bar{t}} = 0 = \frac{C_{A_o} k_1 (1 + k_1 \bar{t})(1 + k_2 \bar{t}) - C_{A_o} k_1 \bar{t}[k_1(1 + k_2 \bar{t}) + (1 + k_1 \bar{t})k_2]}{(1 + k_1 \bar{t})^2 (1 + k_2 \bar{t})^2}$$

đơn giản cho: $$\bar{t}_{max} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad (4.32)$$

Thay (4.32) vào (4.30) được:

$$\frac{C_{R\max}}{C_{A_o}} = \frac{1}{[(k_2/k_1)^{1/2}+1]^2} \quad (4.33)$$

Ví dụ 4.7: Phản ứng song song phân hủy A

$$\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{R} \quad (mong\ muốn) \quad (1)$$

$$\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{S} \quad (không\ mong\ muốn) \quad (2)$$

$$\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{U} \quad (không\ mong\ muốn) \quad (3)$$

với các phương trình vận tốc lần lượt là:

$$r_R = (-r_A)_1 = \{0{,}0012\ exp[26000(\frac{1}{300} - \frac{1}{T})]\}C_A \quad (A)$$

$$r_S = (-r_A)_2 = \{0{,}0018 exp[25500(\frac{1}{300} - \frac{1}{T})]\}\ C_A^{1,5} \quad (B)$$

$$r_U = (-r_A)_3 = \{0{,}00452\ exp[5000(\frac{1}{300} - \frac{1}{T})]\}\ C_A^{0,5} \quad (C)$$

Chọn điều kiện thực hiện phản ứng (bình phản ứng, áp suất, nhiệt độ ...) để tối thiểu hóa lượng sản phẩm không mong muốn.

Giải: Vì năng lượng kích động của phản ứng (1) và (2) lớn hơn nhiều năng lượng kích động của phản ứng (3) nên vận tốc thành lập U sẽ không đáng kể so với vận tốc thành lập R và S.

$$\frac{r_R}{r_U} = rất\ lớn$$

Bây giờ ta chỉ xét vận tốc tương đối thành lập R và S:

$$\frac{r_R}{r_S} = 0{,}66 exp[500(\frac{1}{300} - \frac{1}{T})]C_A^{-0,5} \quad (D)$$

Theo (D) để tối thiểu hóa lượng sản phẩm không mong muốn S ta thực hiện phản ứng ở nồng độ thấp. Do đó để tạo thuận lợi cho phản ứng chính (1) ta cho bình phản ứng hoạt động ở nhiệt độ cao (để giảm thiểu lượng U tạo thành) và nồng độ A thấp (giảm thiểu lượng S tạo thành) bằng cách thêm khí trơ, áp suất thấp (pha khí) và dùng bình phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định hoặc thiết bị phản ứng có hoàn lưu.

Ví dụ 4.8: Cho phản ứng song song $A + B \longrightarrow R$ *(mong muốn)*

$A + B \longrightarrow U$ *(không mong muốn)*

Khảo sát các phương án thực hiện phản ứng để cực đại hóa lượng sản phẩm chính.

Giải:

Trường hợp 1: $a_1 > a_2$; $b_1 > b_2$; do đó $(a_1 - a_2) > 0$ và $(b_1 - b_2) > 0$

$$\frac{r_R}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{a_1 - a_2} C_B^{b_1 - b_2}$$

Để cực đại hóa tỉ số r_R/r_U duy trì nồng độ A và B càng cao càng tốt bằng cách:

- Dùng thiết bị phản ứng ống.
- Dùng thiết bị khuấy trộn hoạt động gián đoạn.
- Duy trì áp suất cao (nếu pha khí).

Trường hợp 2: $a_1 > a_2$; $b_1 < b_2$; do đó $(a_1 - a_2) > 0$ và $(b_1 - b_2) < 0$

Để cực đại hóa r_R/r_U phải duy trì nồng độ A cao và nồng độ B thấp bằng cách:

- Dùng bình bán liên tục trong đó B được đưa chậm vào lượng thừa A.
- Dùng bình ống với dòng B đưa vào dọc theo bình.
- Dùng nhiều bình khuấy bằng nhau mắc nối tiếp trong đó A đưa vào bình đầu tiên và B được đưa vào mỗi bình.

Trường hợp 3: $a_1 < a_2$; $b_1 < b_2$; do đó $(a_1 - a_2) < 0$ và $(b_1 - b_2) < 0$

Để cực đại hóa r_R/r_U phải duy trì nồng độ cả A và B đều thấp bằng cách:

- Dùng bình khuấy trộn hoạt động ổn định.
- Dùng bình ống với tỉ lệ hoàn lưu lớn.
- Dùng cấu tử trơ.
- Dùng áp suất thấp (nếu pha khí).

Trường hợp 4: $a_1 < a_2$; $b_1 > b_2$; do đó $(a_1 - a_2) < 0$ và $(b_1 - b_2) > 0$

Để cực đại hóa r_R/r_U phải duy trì nồng độ B cao và nồng độ A thấp bằng cách:

- Dùng bình bán liên tục trong đó *A* được đưa chậm vào lượng thừa B.

- Dùng bình ống với dòng *A* đưa vào dọc theo bình.

- Dùng nhiều bình khuấy bằng nhau mắc nối tiếp trong đó *B* đưa vào bình đầu tiên và *A* được đưa vào mỗi bình.

Ví dụ 4.9: Cực đại hóa lượng sản phẩm trung gian.

Oxide hóa etanol để tạo thành acetaldehyd được thực hiện với chất xúc tác 4% khối lượng Cu-2% khối lượng Cr trên Al_2O_3. Tuy nhiên acetaldehyd cũng bị oxide hóa trên chất xúc tác này để tạo thành dioxide carbon. Phản ứng được thực hiện với lượng thừa oxigen ba lần và nồng độ loãng (0,1% etanol, 1% O_2; 98,9% N_2) do đó có thể bỏ qua sự biến đổi thể tích. Xác định nồng độ acetaldehyd là hàm số theo thời gian thể tích.

$$CH_3CH_2OH_{(k)} \xrightarrow[-H_2O]{\frac{1}{2}O_2} CH_3CHO_{(k)} \xrightarrow[-2H_2O]{+\frac{5}{2}O_2} 2CO_{2(k)}$$

Phản ứng không thuận nghịch và bậc 1 theo etanol và acetaldehyd.

Giải: Vì O_2 hiện diện với lượng thừa nên có thể viết:

$$\mathbf{A} \xrightarrow[(1)]{k_1} \mathbf{R} \xrightarrow[(2)]{k_2} \mathbf{S}$$

Ở điều kiện tối ưu trong bình ống: $\tau_{max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$

và $X_{A\,max} = \frac{C_{A_o} - C_A}{C_{A_o}} = 1 - e^{-k_1\tau} = 1 - exp[-\ln(\frac{k_1}{k_2})^{k_1/(k_1-k_2)}] = 1 - (\frac{k_2}{k_1})^{k_1/(k_1-k_2)}$

Hiệu suất phản ứng trong trường hợp này được biểu diễn là:

$$E = \frac{mol\ aldehid\ trong\ dòng\ ra}{mol.etanol\ trong\ nhập\ liệu}$$

Ví dụ 4.10: Meta Xylen phản ứng trên chất xúc tác ZMS.5 theo các phản ứng song song sau:

$$m - Xylen \xrightarrow{k_1} benzen + metan \qquad (1)$$

$$m - Xylen \xrightarrow{k_2} p.Xylen \qquad (2)$$

Tính thời gian thể tích để đạt độ chuyển hóa 90% m–Xylen. Cho biết $k_1 = 0,22s^{-1}$; $k_2 = 0,71s^{-1}$ ở 673°C. Lưu lượng nhập liệu là 2000 *l/ph*

gồm 75% m–Xylen và 25% khí trơ, nồng độ tổng cộng 0,25 *mol/l*.

Bỏ qua phản ứng nghịch và phản ứng đồng phân hóa thành O–Xulen

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{R} + \mathbf{S} \quad (1); \qquad \mathbf{A} \xrightarrow{k_2} \mathbf{T} \quad (2)$$

Giải: Đặt $$E_{A_1} = X_{A_1} = \frac{\textit{số mol A phản ứng theo phản ứng}}{\textit{số mol A đưa vào bình phản ứng}} \quad (1)$$

$$E_{A_2} = X_{A_2} = \frac{\textit{số mol A phản ứng theo phản ứng}}{\textit{số mol A đưa vào bình phản ứng}} \quad (2)$$

Phương trình vận tốc có thể biểu diễn theo suất lượng mol

$$\frac{dF_R}{dV} = (r_R) = (-r_A)_1 = k_1 C_A \quad (3)$$

$$\frac{dF_T}{dV} = (r_T) = (-r_A)_2 = k_2 C_A \quad (4)$$

trong đó: $F_R = F_{A_o} X_{A_1}$ và $F_T = F_{A_o} X_{A_2}$

Với quá trình đẳng nhiệt và không có độ giảm áp:

$$C_A = \frac{F_A}{\upsilon} = \frac{C_{A_o}(1 - X_{A_1} - X_{A_2})}{1 + \epsilon_1 X_{A_1} + \epsilon_2 X_{A_2}}$$

Cấu tử	Nhập liệu	Biến đổi	Ra
A	F_{A_o}	$F_{A_o}(X_{A_1} + X_{A_2})$	$F_A = F_{A_o}(1 - X_{A_1} - X_{A_2})$
R	0	$F_{A_o} X_{A_1}$	$F_R = F_{A_o} X_{A_1}$
S	0	$F_{A_o} X_{A_1}$	$F_S = F_{A_o} X_{A_1}$
T	0	$F_{A_o} X_{A_2}$	$F_T = F_{A_o} X_{A_2}$
trơ	F_{tr}	0	F_{tr}
			$F_T = F_{tr} + F_{A_o} X_{A_1} + F_{A_o}$

Với $\tau = V/\upsilon_o$: $$\frac{dX_{A_1}}{d\tau} = \frac{k_1(1 - X_{A_1} - X_{A_2})}{1 + \epsilon_1 X_{A_1} + \epsilon_2 X_{A_2}} \text{ cho cấu tử } R \quad (5)$$

$$\frac{dX_{A_2}}{d\tau} = \frac{k_2(1 - X_{A_1} - X_{A_2})}{1 + \epsilon_1 X_{A_1} + \epsilon_2 X_{A_2}} \text{ cho cấu tử } T \quad (6)$$

Lập tỉ số giữa (5) và (6) để xác định X_{A_1} theo X_{A_2} :

$$\frac{dX_{A_1}}{dX_{A_2}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Tích phân cho: $X_{A_1} = \frac{k_1}{k_2} X_{A_2}$

Với $\varepsilon_1 = 0,75$ và $\varepsilon_2 = 0$ nên:

$$\frac{dX_{A_1}}{d\tau} = k_1 \left(\frac{1 - X_{A_1} - X_{A_2}}{1 + \epsilon_1 X_{A_1}}\right) \tag{7}$$

$$\frac{dX_{A_1}}{d\tau} = \frac{k_1[1 - (1 + k_2/k_1)X_{A_1}]}{1 + \epsilon_1 X_{A_1}} \tag{8}$$

Lấy tích phân (8):

$$\tau = \frac{1}{k_1}\left[\frac{(1+\epsilon_1) + k_2/k_1}{(1 + k_2/k_1)^2} \ln\left(\frac{1}{1 - (1 + k_2/k_1)X_{A_1}}\right) - \frac{\epsilon_1 X_{A_1}}{1 + k_2/k_1}\right] \tag{9}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 3,23; \qquad k_1 = 0,22\ s^{-1}; \qquad \varepsilon = 0,75$$

$$\tau = 1,27\left(\ln \frac{1}{1 - 4,23 X_{A_1}}\right) - 0,81 X_{A_1} \tag{10}$$

Thời gian thể tích để đạt độ chuyển hóa tổng cộng 90% của A:

$$X_{A_1} + X_{A_2} = 0,90$$

$$X_{A1}\,(1 + k_2/k_1) = 0,90$$

$$X_{A_1} = \frac{0,90}{4,23} = 0,21 \quad và \quad X_{A_2} = 0,90 - 0,21 = 0,69$$

$$\tau = 1,27 \ln \frac{1}{0,1} - 0,81(0,21) = 2,75\ s$$

Thể tích bình phản ứng ống:

$$V = v_o \tau = \left(\frac{2000 l/ph}{60\ s/ph}\right) \cdot 2,75\ s \ = 91,7\ l$$

	Vào	Ra
m-Xylen	F_{A_o} = (0,75)(0.05 mol/l)(2000 l/ph) = 75 mol/ph	$F_A = F_{A_o}(1 - X_{A_1} - X_{A_2})$ = 75(1 − 0,9) = 7,5 mol/ph
Benzene		$F_B = F_{A_o} X_{A_1}$ = 75×0,21 = 15,8 mol/ph
Methane		$F_S = F_{A_o} X_{A_1}$ = 15,8 mol/ph
p.Xylen		$F_T = F_{A_o} X_{A_2}$ = 75×0,69 = 51,8 mol/ph

Ví dụ 4.11: Phản ứng hỗn hợp – Phản ứng clor hóa benzene

Benzene được clor hóa trong bình phản ứng khuấy trộn hoạt động bán liên tục. Benzene lỏng được cho vào bình phản ứng sau đó khí clor được sục vào pha lỏng và khuấy trộn đều. Bình phản ứng được trang bị thiết bị ngưng tụ hoàn lưu để ngưng tụ hoàn lưu hơi benzene và các sản phẩm clor hóa nhưng vẫn để khí HCl được lấy ra ngoài. Giả sử rằng khí clor được thêm vào đủ và chậm để (1) nồng độ khí clor và HCl trong pha lỏng là không đáng kể, (2) tất cả clor phản ứng.

Ở điều kiện nhiệt độ không đổi 55°C có ba phản ứng chủ yếu xảy ra là:

1) $C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl$

2) $C_6H_5Cl + Cl_2 \longrightarrow C_6H_4Cl_2 + HCl$

3) $C_6H_4Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_3Cl_3 + HCl$

Mc Mullin đã xác định được tỉ số của các hằng số vận tốc ở 55°C là:

$$\frac{k_1}{k_2} = 8 \quad và \quad \frac{k_2}{k_3} = 30$$

Xác định hiệu suất thành lập mỗi sản phẩm là hàm số theo số mol clor thêm vào cho mỗi mol benzene có trong bình phản ứng. Thời gian lưu trong thiết bị ngưng tụ hoàn lưu là không đáng kể.

Giải: Với những giả sử ở đầu bài, bình phản ứng trong bài toán có thể xem như là bình phản ứng khuấy trộn hoạt động gián đoạn có khối lượng riêng không đổi, từ đó xem như thể tích bình phản ứng không đổi. Giả sử rằng các phản ứng là sơ đẳng, không thuận nghịch bậc 2, phương trình vận tốc biến đổi của các chất lần lượt là:

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_B . C_{Cl_2} \tag{1}$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_B C_{Cl_2} - k_2 C_M C_{Cl_2} \tag{2}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_M C_{Cl_2} - k_3 C_D C_{Cl_2} \tag{3}$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_3 C_D C_{Cl_2} \tag{4}$$

với $C_B, C_{Cl_2}, C_M, C_D, C_T$ lần lượt là nồng độ của benzene, clor; mono-, di-,và triclorobenzene.

Để tìm hiệu suất thành lập các sản phẩm (theo lượng benzene phản ứng) ta sẽ khử biến số thời gian giữa bốn phương trình vận tốc trên và phương trình cân bằng vật chất. Các biểu thức này không thể giải để cho trực tiếp thành phần của các chất theo thời gian vì không biết giá trị của các hằng số vận tốc. Mặc dù các phương trình vận tốc là bậc 2, nhưng nồng độ của clor có thể khử đi bằng cách chia các phương trình cho nhau.

Chia (2) cho (1) được:

$$\frac{dC_M}{dC_B} = -1 + \frac{k_2}{k_1}.\frac{C_M}{C_B} \tag{5}$$

Phương trình (5) tương tự với (2.41) có dạng là phương trình vi phân tuyến tính bậc 1, với các điều kiện ban đầu xác định, có lời giải giải tích như sau:

$$\frac{C_M}{C_{B_o}} = \frac{k_1}{k_1 - k_2}\left[\left(\frac{C_B}{C_{B_o}}\right)^{k_2/k_1} - \left(\frac{C_B}{C_{B_o}}\right)\right] \tag{6}$$

hay

$$C_M = \frac{C_B}{1-\alpha}\left[\left(\frac{C_B}{C_{B_o}}\right)^{\alpha-1} - 1\right] \quad với \quad \alpha = k_2/k_1 \tag{7}$$

Tương tự, phương trình (3) chia cho phương trình (1):

$$\frac{dC_D}{dC_B} = -\alpha\frac{C_M}{C_B} + \beta\frac{C_D}{C_B} \quad với \quad \beta = k_3/k_1$$

thay (7) vào (8) để khử C_M, ta được phương trình vi phân tuyến tính bậc 1 của C_D theo C_B. Lời giải cho phương trình với $C_{D_o} = 0$ khi $C_B = C_{B_o}$ là:

$$\frac{C_D}{C_{B_o}} = \frac{\alpha}{1-\alpha}\left[\frac{C_B}{1-\beta} - \frac{C_B^{\alpha}}{\alpha-\beta}\right] + \frac{\alpha C_B^{\beta}}{(\alpha-\beta)(1-\beta)} \tag{9}$$

Nồng độ của triclorobenzene được xác định từ phương trình cân bằng vật chất.

$$C_{B_o} = C_B + C_M + C_D + C_T \tag{10}$$

Các phương trình (6), (9), (10) cho ta nồng độ C_M, C_D, C_T theo C_B. Lượng khí clor tương ứng thêm vào được xác định từ phương trình cân bằng vật chất cho khí clor và các phương trình lượng hóa học.

$$\frac{C_{Cl_2}}{C_{B_o}} = C_M + 2C_D + 3C_T \qquad (11)$$

Áp dụng bằng số vào các phương trình vừa xác định được. Với số mol ban đầu là 1 mol benzene, $C_{B_o} = 1\ mol/l$. Giả sử tại thời điểm $C_B = 0,5$, ta sẽ xác định được nồng độ các chất trên cơ sở có 1 mol benzene ban đầu.

$$\alpha = \frac{1}{8} = 0,125; \quad \beta = \frac{k_3}{k_1} = \frac{k_3}{k_2}\cdot\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{30}\cdot\frac{1}{8} = 0,00417$$

Phương trình (7) cho:

$$C_M = \frac{0,5}{1-0,125}[(0,5)^{0,125-1} - 1] = 0,447$$

Phương trình (9) cho:

$$C_D = \frac{0,125}{1-0,125}\left[\frac{0,5}{1-0,00417} - \frac{0,5^{0,125}}{0,125-0,00417}\right] + \\ + \frac{0,125(0,50)^{0,00417}}{(0,125-0,00417)\ (1-0,00417)} = 0,022$$

Phương trình (10) cho:

$$C_T = 1-0,50-0,477-0,022 = 0,001$$

Phương trình (11) cho:

$$C_{Cl_2} = 0,477+2\times0,022+3\times0,001 = 0,524$$

Lập lại các phép tính trên với nồng độ benzene còn lại khác nhau ta được bảng sau:

Cấu tử	Lượng benzene còn lại trên cơ sở 1 mol benzene ban đầu							
	1,0	0,50	0,10	0,01	10^{-3}	10^{-4}	10^{-10}	10^{-20}
Monoclorobenzene	0	0,477	0,745	0,632	0,482	0,362	0,064	0,004
Diclorobenzene	0	0,022	0,152	0,353	0,509	0,625	0,877	0,852
Triclorobenzene	0	0,001	0,003	0,005	0,008	0,013	0,059	0,144
Tổng cộng	1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mol clor phản ứng với 1 mol benzene ban đầu	0	0,524	1,06	1,35	1,52	1,65	1,99	2,14

BÀI TẬP CHƯƠNG 4

4.1. Phản ứng không thuận nghịch bậc 1 sau đây được thực hiện ở điều kiện khối lượng riêng không đổi.

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S \quad \text{với} \quad k_1 = 0{,}15 ph^{-1};\ k_2 = 0{,}05 ph^{-1}$$

Phản ứng được thực hiện liên tục bằng một trong các bình phản ứng sau với lưu lượng 150 *l/ph* nhập liệu có nồng độ ban đầu $C_{A_o}, C_{R_o} = C_{S_o} = 0$.

a) Bình khuấy trộn hoạt động liên tục có V = 300 l

b) Hai bình khuấy trộn hoạt động liên tục mắc nối tiếp mỗi bình có V = 150 l

c) Hai bình khuấy hoạt động liên tục mắc song song, mỗi bình có V = 150 l và lưu lượng nhập liệu vào mỗi bình bằng nhau.

d) Thiết bị phản ứng dạng ống lý tưởng có V = 300 l

Bình nào cho năng suất R cực đại?

4.2. Acetic alhydride bị thủy giải trong ba bình khuấy trộn mắc nối tiếp lưu lượng nhập liệu vào bình thứ nhất ($V_1 = 1l$) là $400 cm^3/ph$. Thể tích bình 2 và bình 3 lần lượt là 2 l và 1,5 l. Nhiệt độ 25°C và phản ứng là không thuận nghịch bậc 1 có hằng số vận tốc phản ứng là $0{,}158 ph^{-1}$. Dùng phương pháp giản đồ để tính độ chuyển hóa của acetic alhydride trong dòng ra khỏi bình thứ ba.

4.3. Giả sử trong bài tập 4.2 bình thứ nhất hoạt động ở 15°C bình thứ hai ở 40°C và bình thứ ba ở 25°C Hằng số vận tốc ở 15°C là $0{,}0567 ph^{-1}$ ở 40°C là $0{,}380 ph^{-1}$. Xác định độ chuyển hóa của acetic alhydride trong dòng sản phẩm ra khỏi bình thứ ba?

4.4. Cho phản ứng nối tiếp $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ là bậc 1. Phản ứng được thực hiện trong các bình khuấy trộn mắc nối tiếp hoạt động ở cùng một nhiệt độ và có khối lượng riêng không đổi. Tìm biểu thức liên hệ giữa số bình khuấy có trong hệ để cho nồng độ R đạt cực đại theo tổng thời gian lưu và các hằng số vận tốc. Dòng nhập liệu không chứa R và S. Với $k_1 = 0{,}05 h^{-1}$ và $k_2 = 0{,}5 h^{-1}$ tổng thời gian lưu trong hệ là 1,5 h. Tìm số bình khuấy của hệ.

4.5. Dòng nhập liệu có năng suất là 50 *kmol A/h* dưới dạng dung dịch có nồng độ 0,16 *gmol/l*. Dòng này được cho phản ứng với *A* để cho *R* và *S*. Phản ứng xảy ra trong pha lỏng như sau:

$$\mathbf{A + B} \xrightarrow{k} \mathbf{R + S} \quad \text{với} \quad k = 30\ l/gmol.h$$

Năng suất *R* cần đạt là 47,5 *kmolR/h*. Trong quá trình tách *R* ra khỏi hỗn hợp chưa phản ứng, *A* và *B* bị phân hủy do đó không có dòng hoàn lưu *A* và *B* chưa phản ứng. Tính thể tích bình phản ứng, loại bình và thành phần nhập liệu ở điều kiện tối ưu để thực hiện phản ứng trên.

Cho biết: *B* giá $12.500^{\$}/kmol$ ở dạng tinh thể và rất dễ hòa tan trong dung dịch với nồng độ lớn. Chi phí điều hành, khấu hao cho bình ống là $2,5^{\$}/h.l$, cho bình khuấy trộn hoạt động liên tục là $0,65^{\$}/h.l$.

4.6. Một nhà máy sản xuất 20 *kmolR/h* bằng phản ứng thủy giải thực hiện trong bình phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định với dòng nhập liệu có nồng độ 0,7 *gmolA/l*. Do sử dụng lượng thừa nước nên phản ứng **A→2R** được xem như phản ứng bậc 1. Dòng ra khỏi bình phản ứng được đưa tới thiết bị trích ly để tách *R*. Lượng *A* không phản ứng trong thiết bị là 2%. Chi phí điều hành và khấu hao là $10.000^{\$}/h$, giá mua tác chất là $2000^{\$}/kmol$ và *R* được bán với giá là $1320^{\$}/kmol$. Người ta nghi ngờ nhà máy không hoạt động ở điều kiện tối ưu, do đó cần tìm hiểu quá trình hoạt động nhằm mục đích tối ưu nó.

a) Lợi nhuận hiện tại cho mỗi giờ hoạt động?

b) Quá trình nên hoạt động như thế nào (suất lượng *A*, độ chuyển hóa của *A*, năng suất của R) để tối đa hóa lợi nhuận cho mỗi đơn vị R? Số lợi nhuận này?

c) Quá trình hoạt động như thế nào để tối đa hóa lợi nhuận trên cơ sở 1*h* hoạt động? Số lợi nhuận này?

Chú ý: Tất cả *R* sản xuất được bán hết thiết bị trích ly thích nghi được với một khoảng năng suất lớn.

4.7. Một bình phản ứng khuấy trộn hoạt động liên tục có thể tích 560 l được dùng để thực hiện phản ứng:

$$\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{R} \qquad r_R = k_1 C_A = (4h^{-1})C_A$$

$$\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{S} \qquad r_S = k_2 C_A = (1h^{-1})C_A$$

Tìm suất lượng và độ chuyển hóa của tác chất để đạt lợi nhuận tối đa. Giá trị lợi nhuận đó trên căn bản 1h hoạt động?

Cho biết: nhập liệu A có nồng độ 16 mol/l giá $2000^{\$}/gmol$, sản phẩm R bán với giá $10.000^{\$}/gmol$ và S không có giá trị. Tổng chi phí điều hành thiết bị phản ứng là $25.000^{\$}/h$ và chi phí phân tách sản phẩm là $2500^{\$}/gmolA$ xử lý. A không phản ứng không được hoàn lưu.

4.8. Hóa chất A và B phản ứng như sau:

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \longrightarrow \mathbf{R} \qquad r_R = k_1 C_A C_B = (68{,}8 l/gmol.h)C_A C_B$$

$$\mathbf{2B} \longrightarrow \mathbf{S} \qquad r_S = k_2 C_B^2 = (34{,}4 l/gmol.h)C_B^2$$

Trong phản ứng này 100 $gomlR$ được sản xuất với chi phí tối thiểu trong bình khuấy trộn hoạt động ổn định. Tìm suất lượng của A và B và thể tích cần thiết của bình phản ứng. Số liệu: Tác chất được cho vào bình bằng hai dòng riêng biệt có nồng độ $C_{A_o} = C_{B_o} = 0{,}1 gmol/l$ và cả hai có giá là $500^{\$}/gmol$. Chi phí cho bình phản ứng là $10^{\$}/h.l$.

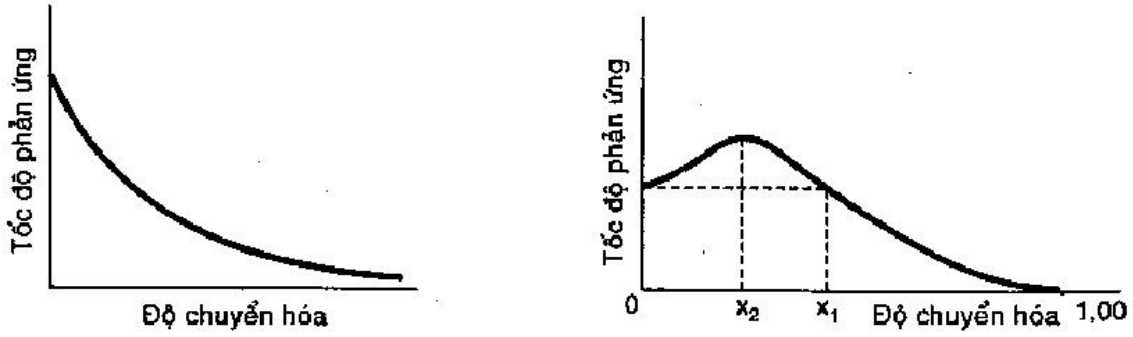
Chương 5

HIỆU ỨNG NHIỆT ĐỘ

Để xác định điều kiện tối ưu cho việc thực hiện một phản ứng ta đã xét đến sự ảnh hưởng của loại thiết bị và thể tích thiết bị lên độ chuyển hóa và sự phân phối sản phẩm. Sau đây ta sẽ xét đến ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng lên quá trình phản ứng và thể tích thiết bị phản ứng.

Đầu tiên ta cần biết nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào lên hiệu suất cân bằng, vận tốc phản ứng, sự phân phối sản phẩm. Điều này giúp ta xác định khoảng biến thiên nhiệt độ tối ưu: theo thời gian cho bình phản ứng hoạt động gián đoạn, theo chiều dài cho thiết bị phản ứng dạng ống, hay từ bình phản ứng này sang bình phản ứng khác trong hệ thống các bình khuấy mắc nối tiếp. Những kết quả này sẽ giúp cho việc thiết kế đúng đắn quá trình trao đổi nhiệt.

5.1 KHÁI NIỆM VỀ HIỆU ỨNG NHIỆT ĐỘ



Hình 5.1: Vận tốc phản ứng theo độ chuyển hóa trong bình phản ứng đoạn nhiệt

Trong phản ứng thu nhiệt, nhiệt độ giảm khi độ chuyển hóa tăng trừ khi ta cấp cho hệ thống lượng nhiệt lớn hơn lượng nhiệt do phản ứng hấp thu. Do việc giảm nồng độ tác chất khi độ chuyển hóa

tăng và giảm nhiệt độ làm cho vận tốc phản ứng giảm (H.5.1a). Như vậy độ chuyển hóa trong thiết bị phản ứng hoạt động không đẳng nhiệt sẽ nhỏ hơn khi hoạt động đẳng nhiệt. Khi thêm năng lượng vào sẽ hạn chế sự giảm nhiệt độ và do đó hạn chế sự giảm độ chuyển hóa. Nếu phản ứng là thuận nghịch, việc thêm năng lượng vào hệ thống sẽ làm tăng độ chuyển hóa cân bằng. Như vậy trong trường hợp này, thiết kế thiết bị phản ứng phải đi kèm với bộ phận cung cấp nhiệt cho hệ thống.

Trong phản ứng phát nhiệt, nhiệt độ tăng khi độ chuyển hóa tăng. Khi độ chuyển hóa còn thấp, sự tăng vận tốc phản ứng do tăng nhiệt độ lớn hơn sự giảm vận tốc phản ứng do giảm nồng độ tác chất. Thông thường độ chuyển hóa sẽ lớn hơn cho quá trình đẳng nhiệt. Tuy nhiên phản ứng phụ và các yếu tố khác sẽ giới hạn nhiệt độ cho phép. Trong trường hợp này quá trình hoạt động hữu hiệu phụ thuộc vào quá trình truyền nhiệt ra môi trường ngoài để tránh sự quá nhiệt cục bộ.

Sự tăng vận tốc trong quá trình phản ứng phát nhiệt bị hạn chế do giới hạn của độ chuyển hóa. Giới hạn của độ chuyển hóa của phản ứng không thuận nghịch là 100%. Do đó khi giới hạn này đạt được, nồng độ tác chất và vận tốc sẽ bằng không bất chấp nhiệt độ. Như vậy đường biểu diễn vận tốc theo độ chuyển hóa cho phản ứng phát nhiệt hoạt động đoạn nhiệt có điểm cực đại như hình 5.1b.

5.2 BÌNH KHUẤY TRỘN LÝ TƯỞNG HOẠT ĐỘNG ỔN ĐỊNH

Bình khuấy trộn lý tưởng hoạt động ổn định, nên nhiệt độ không đổi, và vận tốc phản ứng là hằng số. Do đó, phương trình cân bằng nhiệt dùng để xác định nhiệt độ không đổi khi nhiệt phản ứng là đủ (hay sự trao đổi nhiệt giữa thiết bị phản ứng với môi trường ngoài không đủ) để tạo nên sự khác biệt giữa nhiệt độ nhập liệu và nhiệt độ hỗn hợp phản ứng. Kết hợp giải ba phương trình vận tốc phản ứng, cân bằng vật chất (3.4) và cân bằng năng lượng (3.7) để xác định nhiệt độ và thành phần của hỗn hợp phản ứng rời bình phản ứng. Nếu thể tích bình phản ứng biết trước thì việc xác định nhiệt độ và thành phần của dòng ra cần phải giải đồng thời bằng phương pháp thử - sai ba phương trình trên. Ngược lại nếu cần xác định thể tích bình phản ứng đáp ứng các điều kiện cho trước về độ

chuyển hóa thì ta giải độc lập (3.7) trước để xác định nhiệt độ, sau đó xác định vận tốc phản ứng rồi dùng (3.4) để tính thể tích bình phản ứng.

Ví dụ 5.1: Số liệu nghiên cứu động học phản ứng tạo thành clorur allyl như sau: [H.PA. Groll và G.Hearne (1939); A. W. Fairbairn và A. J. Cherniavsky (1947)].

Có 3 phản ứng chính:

1. $Cl_2 + C_3H_6 \longrightarrow CH_2 = CH - CH_2Cl + HCl$

2. $Cl_2 + C_3H_6 \longrightarrow \underset{\text{1,2 - dicloropropan}}{CH_2Cl = CHCl - CH_3}$

3. $Cl_2 + CH_2 = CH - CH_2Cl \longrightarrow \underset{\text{1,3 dicloropropylene}}{CHCl = CH - CH_2Cl} + HCl$

Để đơn giản ta chỉ xét hai phản ứng song song đầu tiên. Nhiệt phản ứng, *cal/gmol*, được cho trong bảng 5.1. Nhiệt dung riêng giả sử không đổi được cho trong bảng 5.2.

Bảng 5.1

ΔH_r, *cal/gmol*	273K	355K
Phản ứng 1	–26.800	–26.700
Phản ứng 2	–44.100	–44.000

Bảng 5.2

Cấu tử	C_p, *cal/gmol.K*
Propylene (k)	25,3
Clor (k)	8,6
Clorur hydrogen (k)	7,2
Clorur allyl (k)	28,0
1,2 dicloropropan (k)	30,7

Phản ứng 2 xảy ra ở nhiệt độ thấp khoảng 100°C trong khi phản ứng 1 có vận tốc đáng kể khoảng dưới 200°C. Khi nhiệt độ tăng trên 200°C, vận tốc phản ứng 1 sẽ tăng nhanh, đến khoảng 500°C vận tốc phản ứng 1 gấp vài lần vận tốc phản ứng 2. Từ dữ liệu trên và các số liệu thực nghiệm khác, phương trình vận tốc phản ứng được đề nghị là:

$$(-r_A)_1 = 3{,}33\times10^6 e^{-15098/RT}.p_{C_3H_6}.p_{Cl_2}$$

$$(-r_A)_2 = 190e^{-3808/RT}.p_{C_3H_6}.p_{Cl_2}$$

với $(-r_A)_1$ và $(-r_A)_2$ có đơn vị là *gmolCl_2 phản ứng/h.l*, T theo °K, áp suất riêng phần theo *at* và $R = 1{,}98$ *cal/gmol.K*

Thiết kế bình phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định để sản xuất clorua allyl từ propylene. Nhập liệu có suất lượng mol tổng cộng là 0,85 *kmol/h*, nhiệt độ 200°C, áp suất tuyệt đối 2 *at*, tỉ số mol giữa propylene với clor bằng 4. Quá trình là đoạn nhiệt. Giả sử hỗn hợp pha khí trong bình là đồng nhất áp suất, nhiệt độ và thành phần. Xác định độ chuyển hóa của clor thành clorur allyl theo một số trị số thể tích bình phản ứng.

Giải: Vận tốc của mỗi phản ứng sẽ không đổi và được xác định tại nhiệt độ và thành phần của dòng rời thiết bị phản ứng. Nhiệt độ được xác định theo (3.7). Với quá trình đoạn nhiệt, độ chuyển hóa trong dòng nhập liệu bằng không, (3.7) được viết lại theo suất lượng mol:

$$F_t C_p(T_o - T_f) - F_t[(X_A)_1 \Delta H_{r_1} + (X_A)_2 \Delta H_{r_2}] = 0 \qquad (A)$$

chỉ số *A* chỉ clor

Với $(X_A)_1$ và $(X_A)_2$ là độ chuyển hóa của clor thành sản phẩm theo phản ứng 1 và phản ứng 2 dựa trên tổng số mol nhập liệu. (không phải số mol clor)

Phương trình (3.4) trong trường hợp này là:

$$(X_A)_1 = (-r_A)_1 \frac{V}{F_t} \qquad (B)$$

$$(X_A)_2 = (-r_A)_2 \frac{V}{F_t} \qquad (C)$$

Phương trình vận tốc được biến đổi theo độ chuyển hóa thay vì áp suất riêng phần. Với 4 *mol propylene/mol clor* đi vào thiết bị phản ứng, khi độ chuyển hóa của clor là $(X_A)_1$ và $(X_A)_2$, số mol của mỗi cấu tử trong hỗn hợp là:

Clor $= 1 - 5[(X_A)_1 + (X_A)_2]$

Propylene $= 4 - 5[(X_A)_1 + (X_A)_2]$

Clorur allyl $= 5(X_A)_1$

Dicloropropan $= 5(X_A)_2$

Clorur hydrogen $= 5(X_A)_1$

Tổng số mol $= 5[1 - (X_A)_2]$

Giả sử các cấu tử này đều là khí lý tưởng ở 2 *at* nên:

$$p_{C_3H_6} = 2\frac{4-5\ [(X_A)_1+(X_A)_2]}{5[1-(X_A)_2]} = 2\frac{0,8-(X_A)_1-(X_A)_2}{1-(X_A)_2}$$

$$p_{Cl_2} = 2\frac{1-5[(X_A)_1+(X_A)_2]}{5[1-(X_A)_2]} = 2\frac{0,2-(X_A)_1-(X_A)_2}{1-(X_A)_2}$$

Thay vào phương trình vận tốc:

$$(-r_A)_1 = 13,32\times10^6 e^{-7625/T}\frac{[0,8-(X_A)_1-(X_A)_2][0,2-(X_A)_1-(X_A)_2]}{[1-(X_A)_2]^2} \quad (D)$$

$$(-r_A)_2 = 760e^{-1923/T}\frac{[0,8-(X_A)_1-(X_A)_2][0,2-(X_A)_1-(X_A)_2]}{[1-(X_A)_2]^2} \quad (E)$$

Bài toán là đi tìm lời giải cho các phương trình từ (A) đến (E) với năm ẩn số là $(X_A)_1$; $(X_A)_2$; T; $(-r_A)_1$; $(-r_A)_2$ với các giá trị khác nhau của V. Các bước tính toán như sau: chọn một giá trị T_f, tính được giá trị $(X_A)_1/(X_A)_2$ từ (B) và (C) theo các giá trị $(-r_A)_1$ và $(-r_A)_2$, từ (D) và (E). Thay tỉ số này vào (A) ta tính được một trong hai giá trị độ chuyển hóa, sau đó suy ra giá trị độ chuyển hóa còn lại từ tỉ số $(X_A)_1/(X_A)_2$. Cuối cùng thể tích bình phản ứng được tính từ (B) hoặc (C). Các phép tính sau được tính với nhiệt độ dòng ra là 450°C hay 723°K.

$$\frac{(X_A)_1}{(X_A)_2} = \frac{(-r_A)_1}{(-r_A)_2} = \frac{13,32.10^6.e^{-7625/723}}{760.e^{-1923/723}} = 6,77$$

Dùng tỉ số này thay vào (A) ta được:

$$[\frac{0,85}{5}\times8,6+0,85\times\frac{4}{5}\times25,3]\times(473-723)-$$
$$-[6,77(X_A)_2(-26700)+(X_A)_2(-44000)]0,85=0$$

Suy ra: $(X_A)_2 = 0,024$; $(X_A)_1 = 0,024\times6,77 = 0,163$

Thể tích bình phản ứng để đạt các độ chuyển hóa này là, theo (B)

$$0,163 = \frac{V}{850}(13,32\times10^6.e^{-7625/723}).\frac{(0,8-0,163-0,024)\times(0,2-0,163-0,024)}{(1-0,024)^2}$$

$$V = \frac{0,163\times8500}{2,658} = 52\ lít$$

Ta có bảng kết quả sau (bảng 5.3) cho các giá trị tương ứng của độ chuyển hóa và thể tích tại những nhiệt độ khác nhau.

Bảng 5.3: *Độ chuyển hóa theo thể tích cho bình khuấy trộn hoạt động ổn định, đoạn nhiệt sản xuất clorur allyl*

Nhiệt độ dòng ra, °C	Độ chuyển hóa trên một mol nhập liệu		Độ chuyển hóa của clor trong nhập liệu		Thể tích bình phản ứng
	$(X_A)_1$	$(X_A)_2$	X_{A1}	X_{A2}	V, *lít*
260	0,010	0,024	0,050	0,120	7,4
300	0,028	0,032	0,140	0,160	9,3
350	0,066	0,034	0,330	0,170	11,1
400	0,114	0,030	0,570	0,150	14,8
425	0,138	0,027	0,690	0,135	21
450	0,164	0,024	0,820	0,120	52

Điều kiện hoạt động ổn định cho bình phản ứng khuấy trộn

Giả sử ta xét một phản ứng không thuận nghịch phát nhiệt bậc 1 được thể hiện trong một bình khuấy trộn đoạn nhiệt. Nhiệt độ và độ chuyển hóa ổn định có thể được xác định từ phương trình cân bằng vật chất và năng lượng. Nếu khối lượng riêng không đổi, từ (3.4) ta chứng minh được là:

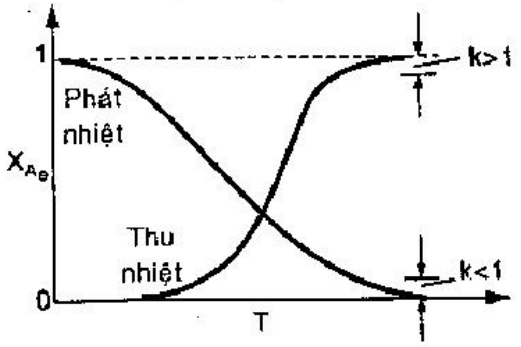
$$X_A = \frac{k\tau}{1+k\tau} \tag{5.1}$$

với $\tau = V/v$ là thời gian thể tích hay thời gian lưu trung bình.

Biểu diễn theo nhiệt độ, (5.1) có dạng:

$$X_A = \frac{\tau k_o e^{-E/RT}}{1+\tau k_o e^{-E/RT}} \tag{5.2}$$

với E là năng lượng kích động và k_o là thừa số tần số. Với điều kiện cho trước, τ cố định, (5.2) biểu diễn ảnh hưởng cùng lúc của nhiệt độ và nồng độ tác chất lên vận tốc phản ứng như hình 5.1b. Khi độ chuyển hóa còn thấp, độ chuyển hóa tăng gần theo hàm số mũ theo nhiệt độ vì số hạng số mũ ở mẫu số không đáng kể so với 1. Khi nhiệt độ cao, nồng độ tác chất và vận tốc tiến



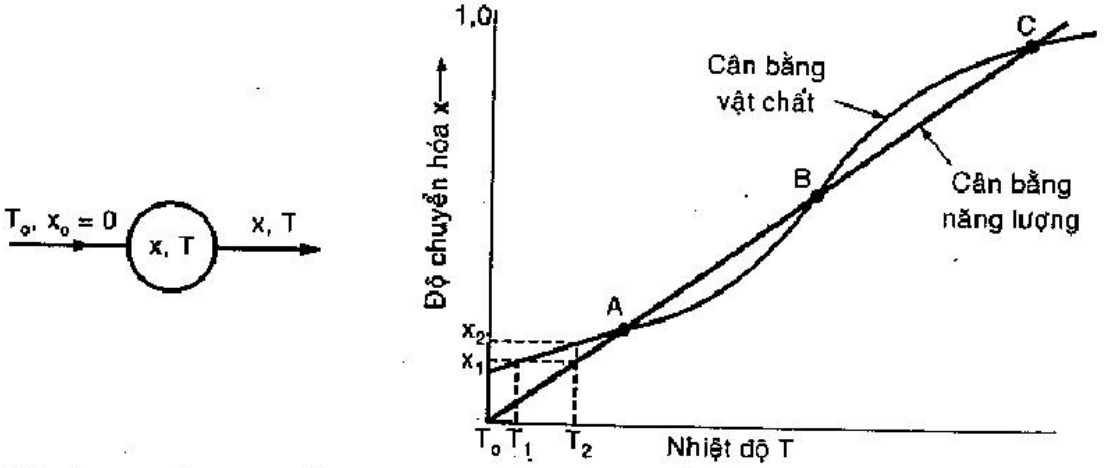
Hình 5.2: *Độ chuyển hóa - nhiệt độ cho phản ứng thuận nghịch bậc 1 trong bình khuấy hoạt động đoạn nhiệt*

tới không và độ chuyển hóa tiến tới giá trị không đổi. Với phản ứng không thuận nghịch (5.2) cho thấy giá trị này bằng một. Do đó đường cong dạng S biểu diễn mối quan hệ T–X_A được trình bày ở hình 5.2.

Cân bằng năng lượng (3.7) cho quá trình đoạn nhiệt và độ chuyển hóa trong nhập liệu bằng không.

$$X_{A_f} - 0 = \frac{m_t(T_f - T_o)c_p}{F_{A_o}(-\Delta H_r)} = \frac{m_t c_p}{F_{A_o}(-\Delta H_r)}(T_f - T_o) \qquad (5.3)$$

Thường thì nhiệt phản ứng thay đổi ít theo nhiệt độ nên (5.3) cho thấy mối quan hệ tuyến tính giữa X_A và $T_f - T_o$ và được biểu diễn trên hình 5.3.



Hình 5.3: Độ chuyển hóa - nhiệt độ thay đổi theo nhiệt phản ứng trong bình khuấy trộn hoạt động đoạn nhiệt

Với một thiết bị phản ứng và phản ứng cho trước, nhiệt độ làm việc và độ chuyển hóa trong dòng ra được xác định bằng cách giải đồng thời (5.2) và (5.3). Lời giải có thể cho cùng lúc ba giao điểm A, B, C như trên hình 5.3. Điều kiện làm việc ổn định không thể có ở các nhiệt độ khác nhau. Giả sử nhiệt độ đầu thấp hơn nhiệt độ tại A, T_1 chẳng hạn. Độ chuyển hóa theo (5.2) được xác định là X_{A_1}. Năng lượng phát ra tại X_{A_1} sẽ làm tăng nhiệt độ đến T_2 theo (5.3). Độ chuyển hóa tương ứng với T_2 sẽ là X_{A_2} theo (5.2). Quá trình đun nóng hỗn hợp phản ứng này xảy ra cho đến khi đạt tới điểm A. Nhiệt độ ban đầu giữa điểm A và B, vận tốc phản ứng quá nhỏ để đạt đến điều kiện ổn định do đó hỗn hợp phản ứng sẽ nguội về điểm A. Nhiệt độ ban đầu giữa B và C quá trình sẽ diễn tiến giống như trường hợp nhiệt độ đầu thấp hơn điểm A để hỗn hợp đạt đến điểm

C. Nhiệt độ ban đầu lớn hơn điểm C hỗn hợp sẽ bị làm nguội để trở về điểm C.

Như vậy ta thấy điểm B khác với các điểm A và C. Một sai lệch nhỏ ra khỏi B, hệ thống sẽ không trở về B. Trong khi đó sự sai lệch nhỏ ra khỏi A và C hệ thống sẽ tự điều chỉnh trở về hai điểm đó. Do đó điều kiện tại A, C là điều kiện hoạt động ổn định bền, điều kiện tại B là điều kiện hoạt động không bền.

Vị trí tương đối của đường cong cân bằng vật chất và đường cân bằng năng lượng trên hình 5.3 phụ thuộc vào tính chất hóa học (k_o, E và ΔH_r), tính chất vật lý của hệ thống (ρ, C_p) và điều kiện làm việc (τ và C_{A_o}) theo (5.2) và (5.3). Các tính chất và điều kiện này xác định có điều kiện làm việc ổn định hay không và có thể có bao nhiêu điều kiện làm việc ổn định.

Ví dụ 5.2: Một phản ứng pha lỏng đồng thể bậc 1 được thực hiện trong một bình phản ứng khuấy trộn lý tưởng. Nồng độ của tác chất trong nhập liệu là 3,0 *gmol/l*, lưu lượng là 60 cm^3/s. Khối lượng riêng và nhiệt dung riêng của hỗn hợp phản ứng là không đổi và lần lượt bằng 1 g/cm^3 và 1 *cal/g*°C. Thể tích bình phản ứng là 18 *l*. Nhập liệu ban đầu không có sản phẩm và bình hoạt động đoạn nhiệt. Nhiệt phản ứng và vận tốc phản ứng lần lượt là:

$$\Delta H_r = -50.000\ cal/gmol$$

$$(-r_A) = 4{,}48\times10^6 \times e^{-15000/RT} \times C_A,\ gmol/cm^3.s$$

với C_A là nồng độ tác chất, $gmol/cm^3$ và T là °K. Nếu nhập liệu ban đầu ở 25°C, tìm độ chuyển hóa và nhiệt độ của dòng sản phẩm ở điều kiện ổn định.

Giải: Điều kiện làm việc ổn định tương ứng với lời giải cho (5.2) và (5.3). Trong (5.2) với τ = 18000/60 = 300s, ta có:

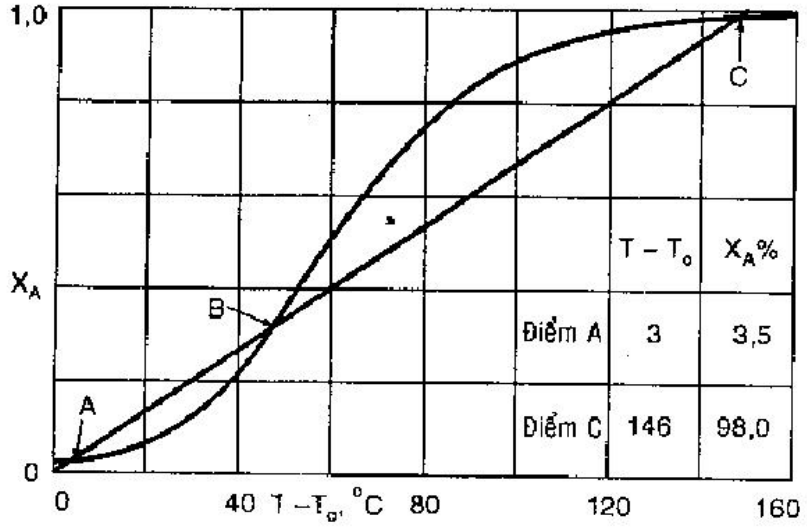
$$X_A = \frac{300\times4{,}48\times10^6\times e^{-15000/RT}}{1+300\times4{,}48\times10^6 e^{-15000/RT}}$$

$$X_A = \frac{1{,}34\times10^9\times e^{-15000/RT}}{1+1{,}34\times10^9 e^{-15000/RT}} \qquad (A)$$

Quan hệ X_A theo T được vẽ thành đường cong S trên hình 5.4. Với các giá trị đã biết, (5.3) là:

$$X_A = \frac{60\times1(T-T_o)\times1}{0,060\times3(50000)} = 6,67\times10^{-3}(T-298) \qquad (B)$$

Cân bằng năng lượng có dạng đường thẳng được trình bày ở hình 5.4.



Hình 5.4: Độ chuyển hóa - nhiệt độ cho ví dụ 5.2

Các giao điểm của hai đường biểu diễn trên hình 5.4 cho ta độ chuyển hóa và nhiệt độ làm việc có thể có. Điểm B có nhiệt độ là T = 298 + 48 = 346°K (73°C) là điểm làm việc không bền. Nếu phản ứng bắt đầu bằng cách đưa nhập liệu ở 25°C vào, điểm A sẽ là điều kiện làm việc ổn định ở nhiệt độ 25 + 3 = 28°C, độ chuyển hóa chỉ có 1,5%. Để đạt được độ chuyển hóa cao, nhiệt độ ban đầu của nhập liệu phải trên 73°C (điểm B). Nhiệt độ phản ứng sẽ tăng đến 25 + 146 = 171°C (điểm C) và độ chuyển hóa sẽ là 98%.

5.3 BÌNH KHUẤY TRỘN LÝ TƯỞNG HOẠT ĐỘNG GIÁN ĐOẠN

Để giải bài toán trong trường hợp này kết hợp các phương trình cân bằng vật chất (3.11) và cân bằng năng lượng (3.14) cho bình khuấy trộn hoạt động gián đoạn.

Phương trình cân bằng năng lượng có thể biểu diễn theo độ chuyển hóa thay vì vận tốc phản ứng bằng cách thay (3.9) vào (3.14):

$$m_t c_p \frac{dT}{dt} = -(\Delta H_r)N_{A_o}\frac{dX_A}{dt} + KS(T_o - T_i) \qquad (5.4)$$

Dạng phương trình (5.4) tiện lợi cho quá trình đoạn nhiệt vì khi đó (5.4) trở thành:

$$m_t c_p dT = (-\Delta H_r)N_{A_o}dX_A \qquad (5.5)$$

Các đại lượng đều không đổi (ngoại trừ c_p và ΔH_r) trong suốt quá trình phản ứng. Nếu sự biến đổi của c_p và ΔH_r là nhỏ có thể xem là không đổi thì ta lấy tích phân để được biểu thức liên hệ giữa nhiệt độ và độ chuyển hóa:

$$T - T_o = \frac{(-\Delta H_r)N_{A_o}}{m_t c_p}(X_A - X_{A_o}) \qquad (5.6)$$

5.4 BÌNH KHUẤY TRỘN LÝ TƯỞNG HOẠT ĐỘNG BÁN LIÊN TỤC

Ta đã khảo sát hoạt động của bình phản ứng khuấy trộn hoạt động bán liên tục trong điều kiện đẳng nhiệt ở phần 3.2.3. Khi nhiệt độ biến đổi, cân bằng năng lượng phải được giải đồng thời với cân bằng vật chất. Nói chung, cân bằng năng lượng cho quá trình bán liên tục sẽ bao gồm các số hạng của (3.2) được viết trong một phân tố thời gian Δt.

$$m_o H_o \Delta t - m_1 H_1 \Delta t + KS(T_o - T_i)\Delta t = (\Delta H_r)(-r_A)V\Delta t + m_t c_p \Delta T \qquad (5.7)$$

với: m_o, m_1 - suất lượng dòng vào và ra, [*khối lượng/thời gian*]

m_t - khối lượng của hỗn hợp phản ứng trong bình, [*khối lượng*]

H_o, H_1 - enthalpy của dòng vào, ra, [*năng lượng/khối lượng*].

Số hạng tích lũy biểu diễn sự biến đổi năng lượng do sự biến đổi của thành phần và nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng. Điều này liên hệ đến nhiệt phản ứng ΔH_r và nhiệt dung riêng c_p. Tương tự enthalpy H_o và H_1 cũng tùy thuộc trên nhiệt độ và thành phần. Chọn nhiệt độ chuẩn là T_1 và nhập liệu có độ chuyển hóa của tác chất bằng không.

Ta có: $H_o = c_P(T_o - T_1) + (\Delta H_r).O.F_{A_o} = c_{P_o}(T_o - T_1)$ (5.8)

$$H_1 = c_{P_1}(T_1 - T_1) + (\Delta H_r).X_A.F_{A_o}/m_1 = (\Delta H_r)X_A\frac{F_{A_o}}{m_1} \qquad (5.9)$$

Thay vào (5.7) và lấy giới hạn khi $\Delta t \to 0$:

$$m_o c_{P_o}(T_o - T_1) - (\Delta H_r)X_A F_{A_o} + KS(T_o - T_i) = (\Delta H_r)(-r_A)V + m_t c_p \frac{dT}{dt} \qquad (5.10)$$

Phương trình (5.10) cùng với phương trình cân bằng vật chất (3.14) và phương trình vận tốc được giải để xác định nhiệt độ và độ chuyển hóa trong bình (hay dòng sản phẩm) là hàm số theo thời gian.

Có nhiều dạng khác nhau của quá trình bán liên tục, việc áp dụng phương trình (5.10) tùy vào từng trường hợp cụ thể, ví dụ suất lượng tính theo khối lượng của các dòng là không đổi. Một trường hợp thường gặp của quá trình không đẳng nhiệt là trường hợp trong đó, không có dòng sản phẩm, một tác chất có sẵn trong bình, nhiệt độ hỗn hợp được kiểm soát bằng dòng nhập liệu chứa tác chất thứ hai. Hình 3.4 đã cho thấy trường hợp này và ví dụ 3.5 đã trình bày tính toán cho trường hợp đẳng nhiệt. Cân bằng năng lượng trong trường hợp không đẳng nhiệt là:

$$m_o c_{p_o}(T_o - T_1) + KS(T_o - T_i) = (\Delta H_r)(-r_A)V + m_t c_p \frac{dT}{dt} \qquad (5.11)$$

Trong trường hợp phản ứng xảy ra nhanh thì các thông số quyết định việc thiết kế là tốc độ trao đổi nhiệt với môi trường chung quanh, nhiệt độ và suất lượng nhập liệu. Trong trường hợp này chỉ cần phương trình cân bằng năng lượng. Phản ứng giả sử ở trạng thái cân bằng nhiệt động lực học nên không sử dụng đến phương trình vận tốc và phương trình cân bằng vật chất. Vận tốc phản ứng bằng với vận tốc tác chất thêm vào trong dòng nhập liệu. Đại lượng $(-r_A)V$ bằng với $(m_o\bar{x}_o/M)$, (5.11) trở thành:

$$m_t c_p \frac{dT}{dt} = m_o c_{p_o}(T_o - T_1) + KS(T_o - T_i) - (\Delta H_r)(\frac{m_o \bar{x}_o}{M}) \qquad (5.12)$$

Lời giải cho thấy sự biến đổi nhiệt độ theo thời gian với tốc độ truyền nhiệt, nhiệt độ và suất lượng nhập liệu. Độ chuyển hóa nhận được trong điều kiện này luôn bằng giá trị cân bằng ứng với nhiệt độ cuối của quá trình.

Ví dụ 5.3: Hexamethylenetetramine (HMT) được sản xuất trong một bình khuấy trộn hoạt động bán liên tục bằng cách thêm dung dịch amoniac (có nồng độ 25% khối lượng NH_3) với lưu lượng 8 *l/ph* vào hỗn hợp ban đầu có thể tích 950 *l* (ở 25°C) dung dịch formalin 42% khối lượng formaldehid. Nhiệt độ ban đầu của dung dịch formalin được nâng lên 50°C để bắt đầu phản ứng. Nhiệt độ của dung dịch NH_3 là 25°C. Nhiệt phản ứng trong pha lỏng có thể giả sử độc lập với nồng độ và nhiệt độ và lấy bằng –74600 *cal/mol* HMT. Nếu bình phản ứng có thể hoạt động ở 100°C, vận tốc phản ứng rất nhanh so với vận tốc truyền nhiệt ra môi trường ngoài. Nhiệt độ cao hơn 200°C sẽ làm bốc hơi và tăng áp suất.

Bộ phận làm nguội là ống xoắn đặt trong bình cho nước chảy trong ống xoắn. Hệ số truyền nhiệt tổng quát là 485 $W/m^2.°C$. Nước chảy nhanh qua ống xoắn để nhiệt độ thay đổi rất ít và lấy nhiệt độ trung bình của nước là 25°C. Tính chiều dài ống xoắn có đường kính 25 *mm*. Cho biết khối lượng riêng của dung dịch amoniac là 0,91 g/cm^3, của formalin (42%) ở 25°C là 1,10 g/cm^3, nhiệt dung của hỗn hợp phản ứng giả sử không đổi là 1 $cal/g°C$, của dung dịch 25% khối lượng NH_3 là 1 $cal/g°C$.

Vận tốc phản ứng nghịch không đáng kể.

Giải: Vì là phản ứng không thuận nghịch xảy ra rất nhanh, nên amoniac trong dòng nhập liệu sẽ phản ứng ngay với formalin để tạo thành HMT trong bình phản ứng theo phản ứng sau:

$$4NH_3 + 6HCHO \longrightarrow N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$$

Vì cần 4 *mol* NH_3 để phản ứng với 6 *mol formalin* nên khối lượng tổng cộng NH_3 phải thêm vào để phản ứng với lượng formalin có trong bình là:

$$(NH_3)_t = \frac{(950l)(1{,}10kg/l)(0{,}42)}{(30kg/kmol\,formalin)}\frac{4}{6}(17kg/kmol\,NH_3) = 165{,}8\ kg$$

Dòng nhập liệu NH_3 có lưu lượng là 8 *l/ph* nên thời gian phản ứng tổng cộng là:

$$t_t = \frac{165{,}8\,kg}{(8l/ph)(0{,}91kg/l)(0{,}25)} = 91\,ph$$

Diện tích bề mặt truyền nhiệt phải đủ để nhiệt độ không được tăng quá 100°C. Như vậy tại 100°C, dT/dt trong (5.12) là bằng không tại nhiệt độ dưới 100°C, động lực $T_i - T_o$ đủ để truyền nhiệt ra môi trường ngoài giữ cho nhiệt độ không đổi. Như vậy tại lúc bắt đầu thêm NH_3 vào, số hạng cuối cùng của (5.12) sẽ dương cho phản ứng phát nhiệt và có giá trị lớn hơn tổng giá trị hai số hạng đầu của vế phải và nhiệt độ hỗn hợp phản ứng sẽ tăng lên. Từ nhận định này ta thấy giai đoạn gia nhiệt sẽ giảm đến mức tối thiểu bằng cách cho dòng nước làm lạnh chảy thật nhanh qua đến khi nhiệt độ đạt 100°C.

Để xác định diện tích bề mặt truyền nhiệt cần thiết, dùng 5.12 khi nhiệt độ đạt 100°C và $dT/dt = 0$. Vậy:

$$KS(T_i - T_o) = (-\Delta H_r)(\frac{m_o \bar{x}_o}{M}) + m_o c_{p_o}(T_o - T_i) \qquad (A)$$

với: $\Delta H_r = (-74600 \times 4,18 \frac{J}{mol\,HMT})\frac{1\ mol\,HMT}{4\ mol\,NH_3} = -77957\ J/mol\,NH_3$

$$= -77 \times 957 \times 10^3\ J/kmol\,NH_3$$

$$\frac{m_o \bar{x}_o}{M_{NH_3}} = \frac{(8\,l/ph)\ \ (0,91\,kg/l)0,25}{(60\,s/ph)(17\,kg/kmol\,NH_3)} = 1,78 \times 10^{-3}\ kmol\,NH_3/s$$

$$= 6,408\ kmol NH_3/h$$

thay các giá trị đã biết vào (A), ta được:

$$S = \frac{(+77957 \times 10^3)(1,78 \times 10^{-3}) + (\frac{8 \times 0,91}{60})(4180)(25-100)}{485(100-25)} = 2,77\ m^2$$

Chiều dài ống xoắn truyền nhiệt có đường kính 25 *mm* là:

$$L = \frac{2,77}{\pi\ \ 0,025} = 35,3\ m$$

Ước tính thể tích bình phản ứng trên cơ sở tổng khối lượng của hỗn hợp tại thời điểm cuối của phản ứng:

(950 *lít formalin*) (1,10*kg/l*) + (8 *l/ph*)(91*ph*)(0,91*kg/l*) = 1707,5 *kg*

Giả sử khối lượng riêng của dung dịch HMT là 1160 kg/m^3 thì thể tích tối thiểu của bình phản ứng là 1,5 m^3. Chọn thể tích bình dư 30% ta lấy đường kính bình 1,25 *m*, chiều cao 1,6 *m*. Ống xoắn được quấn thành vòng có đường kính 1,15 *m* thì cần khoảng 17 vòng.

Khoảng thời gian cần thiết để nâng nhiệt độ hỗn hợp từ nhiệt độ đầu 25°C + 100°C có được bằng cách lấy tích phân (5.12). Với suất lượng nước không chảy qua ống xoắn số hạng $KS(T_o - T_i)$ không đáng kể, phương trình trở thành:

$$\int_{(T_1)_o}^{T_1} \frac{dT}{m_o c_{p_o}(T_o - T_1) + (-\Delta H_r)(\frac{m_o \bar{x}_o}{M})} = \int_o^t \frac{dT}{(m + m_o t)c_p}$$

với m_t được thay bằng $m + m_o t$, trong đó m là khối lượng ban đầu của formalin trong bình.

Nếu ΔH_r và C_p không đổi theo nhiệt độ, phương trình được lấy tích phân là:

$$-\frac{1}{m_o C_{p_o}}\ln\frac{(\frac{-\Delta H_r}{M})m_o\bar{x}_o + m_o c_{p_o}(T_o - T_1)}{(\frac{-\Delta H_r m_o \bar{x}_o}{M}) + m_o c_{p_o}[T_o - (T_1)]} = \frac{1}{m_o c_p}\ln\frac{(m + m_o t)}{m} \qquad \text{(B)}$$

Phương trình (B) biểu diễn nhiệt độ là hàm số theo thời gian trong giai đoạn gia nhiệt. Thay các giá trị vào (B) ta được thời gian tính theo h để đưa nhiệt độ T_1 từ 50°C lên 100°C.

$$-\ln\frac{117\times10^6(6,408)+(436,8)(4180)(25-100)}{(117\times10^6)(6,408)+(436,8)(4180)(25-100)} = \ln\frac{1045+436,8t}{1045}$$

thu gọn ta được: $1 + 0,418t = 1,15 \Rightarrow t = 0,36\ h = 22\ ph$

Tóm lại nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng sẽ tăng từ 50°C lên 100°C trong 22 *ph* sau khi thêm dung dịch NH_3 vào. Sau 22 *ph* nước được cho chảy qua để duy trì nhiệt độ hỗn hợp phản ứng không đổi ở 100°C. Sau thời gian tổng cộng 91*ph* (trong đó có 22 *ph* gia nhiệt ở trên) cung cấp đủ lượng amoniac, phản ứng tạo thành HMT hoàn tất.

5.5 THIẾT BỊ PHẢN ỨNG DẠNG ỐNG

Phương trình cân bằng năng lượng cho thiết bị phản ứng dạng ống, (3.29) có giá trị cho điều kiện làm việc ổn định, không có gradient nhiệt độ theo phương bán kính và sự khuếch tán nhiệt theo phương trục với quá trình đoạn nhiệt, (3.29) thu gọn còn:

$$m_t C_p dT = F_{A_o}(-\Delta H_r)dX_A \qquad (5.13)$$

Nếu $(\Delta H)_r$ cà C_p không đổi (5.13) được lấy tích phân tương tự như bình khuấy hoạt động gián đoạn.

$$T - T_o = \frac{-(\Delta H_r)F_{A_o}}{m_t c_P}(X_A - X_{A_o}) \qquad (5.14)$$

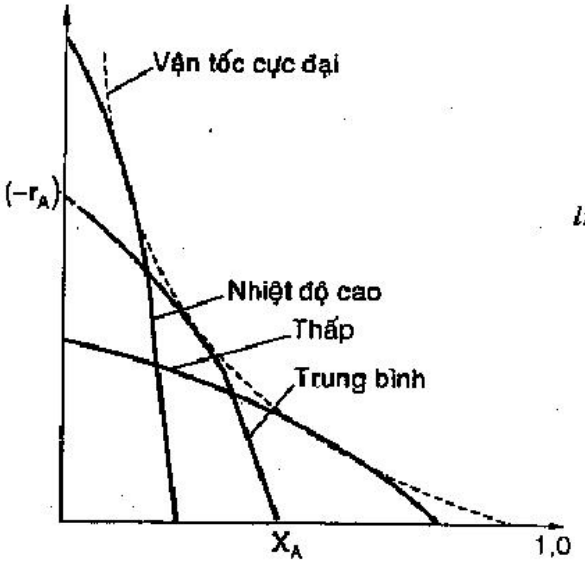
5.6 KHOẢNG NHIỆT ĐỘ TỐI ƯU

Khoảng nhiệt độ tối ưu được sử dụng với ý nghĩa tối đa hóa năng suất trong một thiết bị phản ứng cho trước. Nhiệt độ tối ưu này có thể là đẳng nhiệt hoặc thay đổi theo: thời gian cho bình khuấy hoạt động gián đoạn, theo chiều dài cho thiết bị phản ứng dạng ống, hay từ bình này sang bình khác cho hệ nhiều bình khuấy mắc nối tiếp.

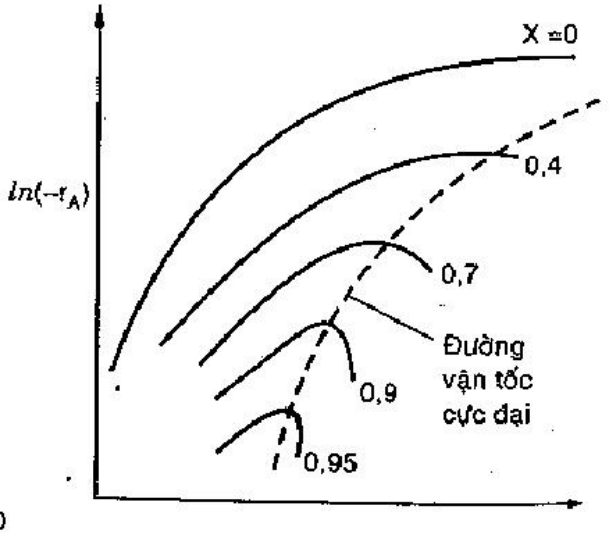
Với các phản ứng không thuận nghịch, độ chuyển hóa tối đa có thể đạt được không chịu ảnh hưởng bởi nhiệt độ, trong khi đó vận tốc phản ứng tăng theo nhiệt độ. Như vậy năng suất tối đa đạt được tại nhiệt độ cao nhất có thể được. Nhiệt độ này bị giới hạn bởi vật liệu chế tạo thiết bị và các phản ứng phụ nếu có.

Với phản ứng thuận nghịch thu nhiệt sự tăng nhiệt độ sẽ làm tăng độ chuyển hóa cân bằng và vận tốc. Như vậy cũng như phản ứng không thuận nghịch nhiệt độ sử dụng cao nhất có thể được.

Với phản ứng thuận nghịch phát nhiệt xảy ra trong thiết bị phản ứng dạng ống. Tăng nhiệt độ sẽ làm tăng vận tốc phản ứng thuận nhưng ngược lại nó làm giảm độ chuyển hóa tối đa có thể đạt được. Như vậy tại những điểm gần đầu vào ở đó tác chất còn ở xa độ chuyển hóa cân bằng sẽ thuận lợi để dùng nhiệt độ cao. Tại những điểm gần đầu ra, điều kiện cân bằng gần đạt đến nên sử dụng nhiệt độ thấp để cho độ chuyển hóa cao hơn. Do đó trong trường hợp này quá trình được thực hiện với nhiệt độ thay đổi từ đầu vào đến đầu ra.



***Hình 5.5:** Vận tốc phản ứng là hàm số theo độ chuyển hóa và nhiệt độ cho phản ứng thuận nghịch phát nhiệt*



***Hình 5.6:** Đường biểu diễn vận tốc theo độ chuyển hóa và nhiệt cho phản ứng thuận nghịch phát nhiệt*

Để xác định sự biến đổi nhiệt độ tối ưu từ đó cho năng suất cực đại ta phải biết thành phần của nhập liệu và vận tốc phản ứng là hàm số theo nhiệt độ. Từ những số liệu này vận tốc phản ứng theo cả nhiệt độ và độ chuyển hóa được tính và vẽ trên hình 5.5 và hình 5.6.

Đường gạch đứt đoạn trên hình cho ta bao hình là đường vận tốc phản ứng cực đại tại mỗi độ chuyển hóa và nhiệt độ. Bằng cách dùng vận tốc phản ứng này tương ứng với mỗi độ chuyển hóa và lấy tích phân bằng đồ thị cho bình khuấy trộn hoạt động gián đoạn hoặc thiết bị phản ứng dạng ống hoặc j bình khuấy mắc nối tiếp ta sẽ xác định được năng suất cực đại cho phản ứng thuận nghịch phát nhiệt.

Ví dụ 5.4: Cho phản ứng $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{R}$ là thuận nghịch bậc nhất.

a) Từ 0°C ÷ 100°C xác định độ chuyển hóa cân bằng của A cho phản ứng pha lỏng trên với $\Delta F^{o}_{298K} = -1744\ cal/gmol$; $\Delta H_{r,298K} = -1800\ cal/gmol$. Trình bày kết quả dưới dạng đồ thị độ chuyển hóa cân bằng theo nhiệt độ.

b) Phản ứng trên được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng ống. Suất lượng nhập liệu, nồng độ tác chất và thể tích bình sao cho $\tau = 10\ ph$. Xác định độ chuyển hóa của A nếu thiết bị phản ứng hoạt động đẳng nhiệt lần lượt ở 25°C, 65°C và ở nhiệt độ tối ưu. Nhập liệu ban đầu không chứa R.

Thí nghiệm động học trong bình phản ứng hoạt động gián đoạn bắt đầu với nhập liệu không chứa R cho độ chuyển hóa 79,3% sau 19 ph ở 25°C; 69,1% sau 8 ph ở 35°C.

c) Lập lại câu b với bình phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định.

d) Dùng khoảng nhiệt độ tối ưu cho thiết bị phản ứng dạng ống với $C_{A_o} = 1\ mol/l$, tính τ để đạt độ chuyển hóa 76% và xác định tỉ lệ gia tăng năng suất so với hoạt động đẳng nhiệt. Nhiệt độ làm việc tối đa cho phép là 65°C.

e) Dùng nhiệt độ tối ưu cho hệ hai bình khuấy bằng nhau mắc nối tiếp với $C_{A_o} = 1\ mol/l$ để tính thời gian thể tích để đạt độ chuyển hóa 60%, tỉ lệ gia tăng năng suất so với bình hoạt động đẳng nhiệt và cho biết nhiệt độ và độ chuyển hóa đạt được trong mỗi bình.

Giải: a) Giả sử nhiệt dung riêng của các chất là giống nhau nên nhiệt phản ứng độc lập với nhiệt độ.

$$\Delta H_r = H_{r,298K} = -18000\ cal/gmol \qquad (A)$$

Từ nhiệt động lực học hằng số cân bằng ở 25°C cho bởi:

$$K_{298} = e^{(-\Delta F^o_{298K}/RT)} = exp\frac{1744 cal/gmol}{(1,98 cal/gmol.K)(298K)} = 19 \qquad (B)$$

Vì nhiệt phản ứng không đổi theo nhiệt độ, nên hằng số cân bằng K tại nhiệt độ bất kỳ T được xác định theo phương trình:

$$\ln\frac{K}{K_{298K}} = \frac{-\Delta H_r}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

từ (A) và (B): $$\ln\frac{K}{19} = \frac{18000}{1,98}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

suy ra $$\ln K = \frac{9060}{T} - 27,46 \qquad (C)$$

Theo nhiệt động lực học ta có:

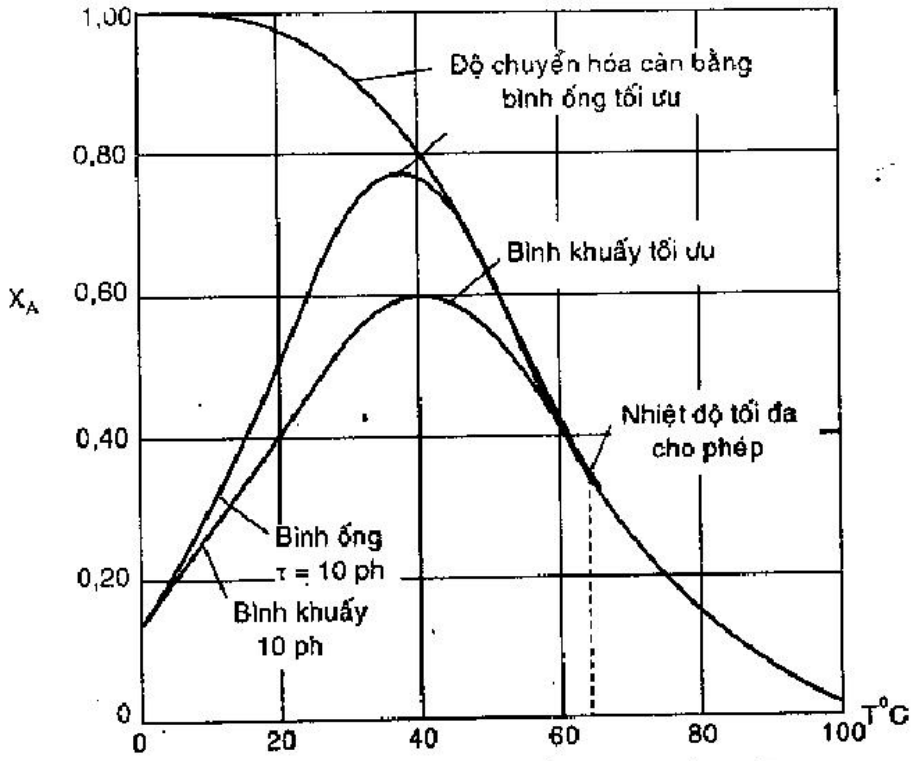
$$K = \frac{C_{R_e}}{C_{A_e}} = \frac{C_{A_o} - C_{A_e}}{C_{A_e}} = \frac{X_{A_e}}{1 - X_{A_e}}$$

Như vậy độ chuyển hóa cân bằng cho bởi:

$$X_{A_e} = \frac{K}{1+K} \qquad (D)$$

Bảng 5.4: *Bảng kết quả câu (a) ví dụ 5.4*

Nhiệt độ		*ln*K *tính từ (C)*	K	X_{A_e} *tính theo (D)*
°C	K			
5	278	5,14	170,5	0,9945
15	288	4,0	54,6	0,982
25	298	2,94	18,92	0,950
35	308	1,94	6,96	0,875
45	318	1,03	2,80	0,737
55	328	0,15	1,16	0,538
65	338	-0,66	0,52	0,341
75	348	-1,44	0,24	0,192
85	358	-2,15	0,12	0,104
95	368	-2,85	0,06	0,055



***Hình 5.7:** Đường biểu diễn X_{A_e} theo T*

Kết quả được trình bày trên bảng 5.4 cho mỗi khoảng tăng nhiệt độ là 10°C và hình 5.7 cho thấy sự biến đổi của độ chuyển hóa cân bằng là hàm số theo nhiệt độ từ 0 ÷ 100°C.

b) Phương trình thiết kế cho thiết bị phản ứng dạng ống với phản ứng thuận nghịch bậc 1.

$$\tau = C_{A_o}\int\frac{dX_A}{(-r_A)} = C_{A_o}\int\frac{dX_A}{k_1C_A - k_2C_R} = \frac{1}{k_1}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{1-\dfrac{X_A}{X_{A_e}}}$$

Lấy tích phân ta được:

$$k_1\tau = -\frac{K}{K+1}\ln\left(1-\frac{K+1}{K}X_A\right) = -X_{A_e}\ln\left(1-\frac{X_A}{X_{A_e}}\right)$$

hay
$$X_A = X_{A_e}\left(1-e^{-k_1\tau/X_{A_e}}\right) \qquad (E)$$

Tính hằng số vận tốc phản ứng thuận:

Từ thí nghiệm động học ở 25°C, độ chuyển hóa đạt 0,793, độ chuyển hóa cân bằng theo bảng 5.4 là 0,95 nên theo (E) suy ra:

$$k_1(19ph) = -0{,}95\ln\left(1-\frac{0{,}793}{0{,}95}\right);\quad k_{1,298K} = 0{,}09\,ph^{-1}$$

tương tự với thí nghiệm động học ở 35°C ta có kết quả:

$$k_{1,308K} = 0,17\ ph^{-1}$$

Dạng tổng quát của hằng số vận tốc là $k = k_o e^{-E/RT}$. Từ hai giá trị k_1 ở hai nhiệt độ khác nhau ta xác định được:

$$E = 11600\ cal/gmol;\quad k_o = 3\times10^7\ ph^{-1}$$

Do đó phương trình tính k_1 theo nhiệt độ là:

$$k_1 = (3\times10^7)e^{-(11600cal/gmol)/RT} \qquad (F)$$

Giải phương trình (E) và (F) ở các nhiệt độ khác nhau ta được độ chuyển hóa theo nhiệt độ ứng với $\tau = 10\ ph$. Kết quả được trình bày trên bảng 5.5 và hình 5.7.

Bảng 5.5

Kết quả cho câu (b) ví dụ 5.4

Nhiệt độ		X_{A_e}	k_1	$e^{-k_1\tau/X_{A_e}}$	X_A
°C	°K		(F)		(E)
5	278	0,9945	0,022	0,800	0,199
15	288	0,982	0,046	0,628	0,365
25	298	0,950	0,090	0,388	0,582
35	308	0,875	0,171	0,142	0,750
45	318	0,737	0,311	0,015	0,726
55	328	0,538	0,544	0,00004	0,538
65	338	0,341	0,926	~	0,340

Bảng 5.6

Kết quả câu (c) ví dụ 5.4

Nhiệt độ		X_A
°C	°K	
5	278	0,181
15	288	0,313
25	298	0,462
35	308	0,579
45	318	0,596
55	328	0,330

Từ hình 5.7 ở 25°C độ chuyển hóa đạt 0,58. Ở đây cho thấy động học phản ứng là yếu tố quan trọng và tăng (sẽ tăng độ chuyển hóa.

Ở 65°C chuyển hóa đạt 0,34 cho thấy độ chuyển hóa thấp tại nhiệt độ tối đa cho phép. Tại đây vì điều kiện cân bằng kiểm soát nên độ chuyển hóa không thể tăng bằng cách thay đổi suất lượng hoặc thể tích thiết bị phản ứng.

Từ hình 5.7 nhiệt độ tối ưu và độ chuyển hóa tương ứng là:

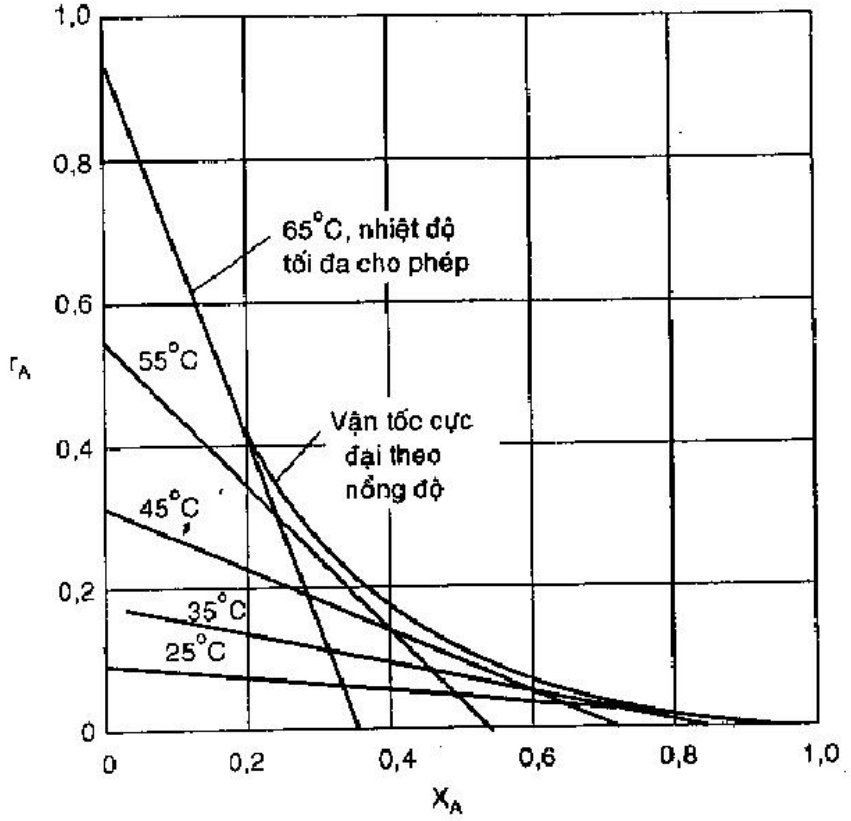
$$T = 39°C;\ X_A = 0,76$$

c) Phương trình thiết kế cho bình khuấy trộn hoạt động ổn định là:

$$\tau = \frac{C_{A_o}X_A}{(-r_A)} = \frac{X_A}{k_1[1-(X_A/X_{A_e})]}$$

sắp xếp lại: $$X_A = \frac{X_{A_e} k_1 \tau}{X_{A_e} + k_1 \tau} \qquad (G)$$

Dùng các giá trị của bảng (5.4) thay vào (G) ta tính được các kết quả trình bày trong bảng 5.6 và hình 5.8.



***Hình 5.8:** Vận tốc theo độ chuyển hóa ở những nhiệt độ khác nhau*

Từ hình 5.8, ở 25°C, độ chuyển hóa 0,46

ở 65°C, độ chuyển hóa là 0,33.

Nhiệt độ tối ưu và độ chuyển hóa tương ứng là: $T = 42°C$, $X_A = 0,60$

d) Vì phản ứng là bậc 1, thuận nghịch hay không thuận nghịch, nên đường biểu diễn $(-r_A)$ theo X_A là đường thẳng.

Phương trình vận tốc là:

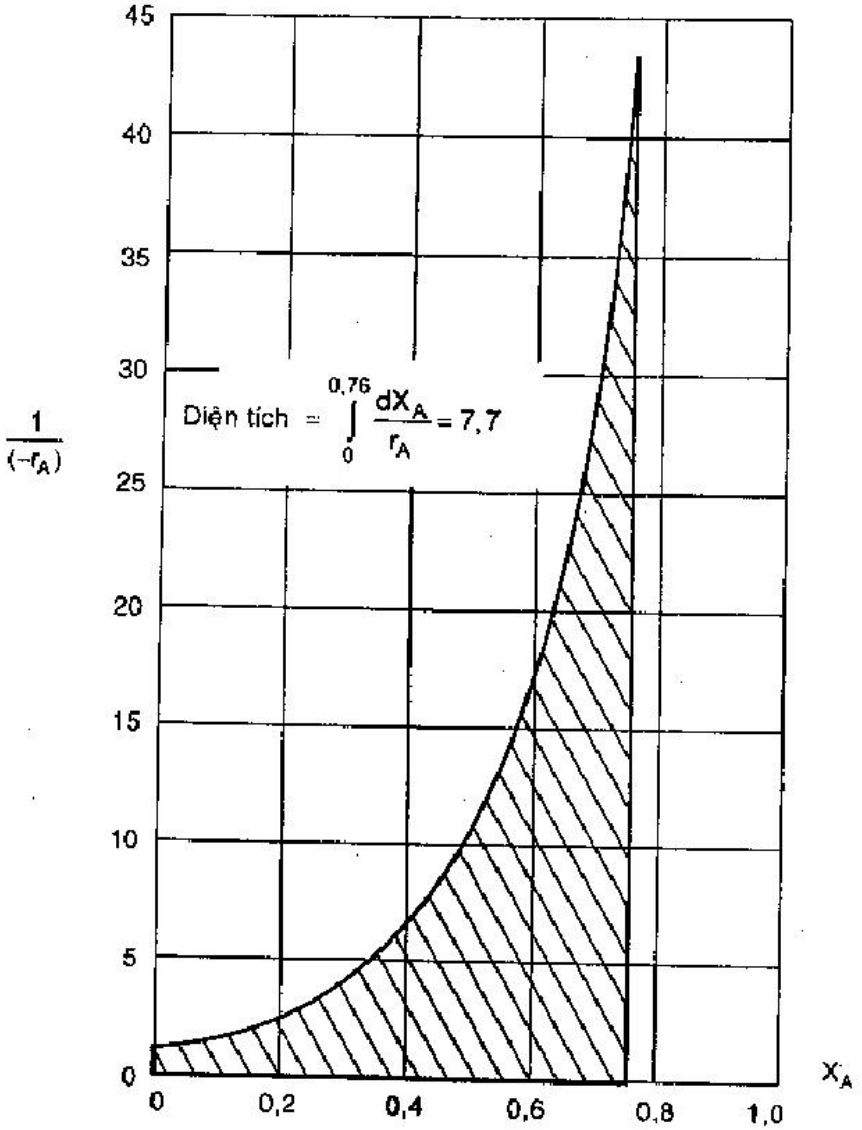
$$(-r_A) = k_1 C_{A_o} (1 - \frac{X_A}{X_{A_e}})$$

khi: $X_A = 0$; $(r_A) = k_1 C_{A_o} = k_1$ (H); $(-r_A) = 0$ (I)

Đường biểu diễn $(-r_A)$ theo X_A ở những nhiệt độ khác nhau được trình bày trên hình 5.9. Đường nhiệt độ tối ưu tương ứng với

đường đậm nét (là bao hình của các đường $-r_A$ theo X_A). Lấy tích phân phương trình thiết kế:

$$\tau = \int_0^{0,76} \frac{dX_A}{(-r_A)_{tối\ ưu}}$$



Hình 5.9: Tích phân bằng đồ thị câu (d) ví dụ 5.4

Hình 5.9 cho kết quả tích phân bằng đồ thị $\tau = 7,71\ ph$

Vậy tỉ số năng suất cho hai trường hợp là:

$$\frac{\tau_{tối\ ưu}}{\tau_{đ.nhiệt}} = \frac{(VC_{A_o}/F_{A_o})_{tối\ ưu}}{(VC_{A_o}/F_{A_o})_{đ.nhiệt}} = \frac{(F_{A_o})_{đ.nhiệt}}{(F_{A_o})_{tối\ ưu}} = \frac{7,71}{10} = 0,771$$

hay mức tăng năng suất là: $\frac{10-7,71}{7,71} = 0,297$ hay 29,7%

e) Bằng phương pháp dò dẫm; tương tự như hình 4.7 ta xác định được trên hình 5.10 hệ số góc của các đường biểu diễn hoạt động của hai bình phản ứng:

$$\frac{(-r_A)_1}{X_{A_1} - X_{A_o}} = \frac{0,134}{0,4} = 0,335\ gmol/l.ph \qquad (J)$$

Phương trình thiết kế cho bình khuấy hoạt động ổn định:

$$\tau = \frac{C_{A_o}(X_{A_1} - X_{A_o})}{(-r_A)_1} \qquad (K)$$

Kết hợp (J) và (K) với $C_{A_o} = 1\ mol/l$, ta được $\tau = 3\ ph$. Đây là thời gian thể tích cho một bình khuấy.

Với hệ hai bình khuấy bằng nhau mắc nối tiếp:

$$\frac{\tau_{j=1}}{\tau_{j=2}} = \frac{(C_{A_o} V/F_{A_o})_{j=1}}{(C_{A_o} V/F_{A_o})_{j=2}} = \frac{(F_{A_o})_{j=2}}{(F_{A_o})_{j=1}} = \frac{10}{6}$$

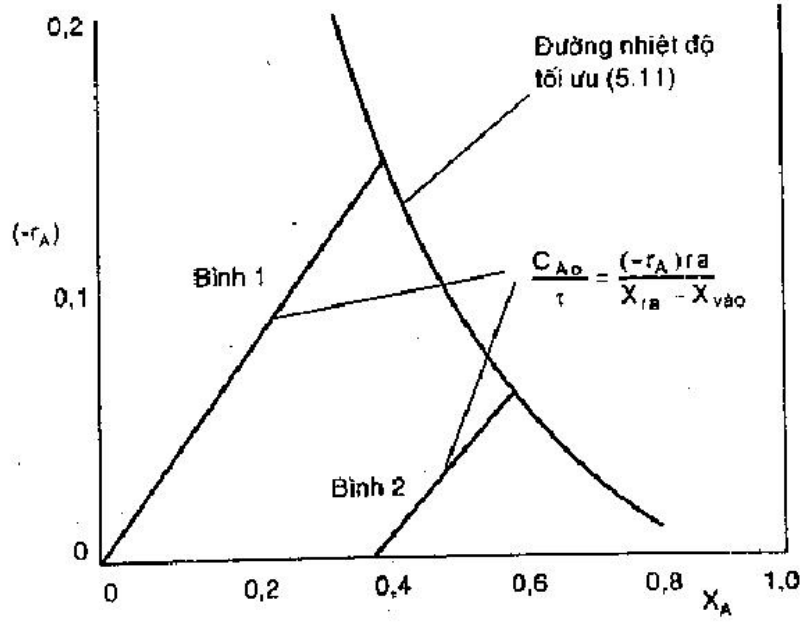
Do đó tỉ lệ gia tăng năng suất là:

$$\frac{10-6}{6} = 0,667 \quad \text{hay} \quad 66,7\%$$

Từ hình 5.10 cho ta độ chuyển hóa trong mỗi bình, từ hình 5.8 sẽ cho nhiệt độ tương ứng:

$$X_{A_1} = 0,40 \qquad T_1 = 49^oC$$

$$X_{A2} = 0,60 \qquad T_2 = 42^oC$$



Hình 5.10: *Vận tốc theo độ chuyển hóa cho câu (e) ví dụ 5.4*

Ví dụ 5.5: Lập biểu thức tính thể tích bình phản ứng ống để đạt độ chuyển hóa 70% cho phản ứng sơ đẳng pha lỏng không thuận nghịch.

$$\mathbf{A \longrightarrow R}$$

Bình phản ứng hoạt động đoạn nhiệt và phản ứng phát nhiệt nên nhiệt độ tăng theo độ chuyển hóa dọc theo chiều chuyển động của hỗn hợp trong bình.

Giải: Phương trình thiết kế cho bình ống $V = F_{A_o} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$

Phương trình vận tốc có dạng $(-r_A) = kC_A = kC_{A_o}(1 - X_A)$

Pha lỏng nên $v = v_o$, do đó biến đổi phương trình thiết kế thành dạng:

$$V = v_o \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k(1 - X_A)}$$

Theo phương trình Arrhénius:

$$k = k_1 exp[\frac{E}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T})]$$

Như vậy, k là hàm số theo T và T lại là hàm số theo X_A dọc theo chiều dài bình nên k không thể đưa ra ngoài tích phân. Do đó, phương trình thiết kế là:

$$V = \frac{v_o}{k_1} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A) exp[\frac{E}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T})]}$$

Ví dụ 5.6: Tính nhiệt phản ứng cho phản ứng tổng hợp amoniac từ hydrogen và nitrogen ở 150°C theo: a) *kcal/mol* N_2 phản ứng

b) *kJ/mol* N_2 phản ứng.

Giải: Phản ứng tổng hợp là: $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

Trước hết tính nhiệt phản ứng tại nhiệt độ chuẩn $T_R = 25°C = 298K$ từ nhiệt cấu tạo của các chất trong phản ứng (số liệu tra trong bảng 1.2).

$$\Delta H_R^o(T_R) = 2H_{NH_3}^o(T_R) - 3H_{H_2}^o(T_R) - H_{N_2}^o(T_R) \qquad (A)$$

Nhiệt cấu tạo của các nguyên tố (H_2, N_2) bằng không ở 25°C

$$\Delta H_R^o(T_R) = 2H_{NH_3}^o(T_R) - 3(0) - 0 = 2H_{NH_3}^o$$

$$\Delta H_R^o(T_R) = 2(-1140) = -22080\ cal/mol\ N_2\ phản\ ứng$$

hay $\Delta H_R^o(298K) = -22,08\ cal/mol\ N_2\ phản\ ứng = -99,29\ kJ/mol\ N_2\ phản\ ứng$

Dấu trừ cho thấy là phản ứng phát nhiệt.

Phương pháp 1: *Biết nhiệt dung riêng trung bình*

Nếu biết nhiệt dung riêng trung bình trong khoảng nhiệt độ $25 \div 150°C$, xác định ΔH_r tại 150°C tương đối đơn giản.

$$\overline{C}_{p_{H_2}} = 6,992\ cal/molH_2.K$$

$$\overline{C}_{p_{N_2}} = 6,984\ cal/molN_2.K$$

$$\overline{C}_{p_{NH_3}} = 8,92\ cal/molNH_3.K$$

$$\Delta\overline{C}_p = 2\overline{C}_{p_{NH_3}} - 3\overline{C}_{p_{H_2}} - \overline{C}_{p_{N_2}} = 2(8,92) - (6,992) - 6,984 \quad \textbf{(B)}$$

$$= -10,12\ cal/gmolN_2\ phản ứng.K$$

Vậy: $\Delta H_R(423K) = -22048 + (-10,12)(423 - 298) = -23350\ cal/mol\ N_2$

$$= -97603\ J/mol\ N_2$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^o(T_R) + \Delta\overline{C}_P(T - T_R)$$

Phương pháp 2: *Nhiệt dung riêng biểu diễn theo hàm bậc 2 của nhiệt độ*

Nhiệt dung riêng của các chất như sau:

$$C_{p_{H_2}} = 6,946 - 0,196\times10^{-3}T + 0,476\times10^{-6}T^2$$

$$C_{p_{N_2}} = 6,457 + 1,39\times10^{-3}T - 0,069\times10^{-6}T^2$$

$$C_{p_{NH_3}} = 5,92 + 8,963\times10^{-3}T - 1,764\times10^{-6}T^2$$

Như vậy: $\Delta\alpha = 2(5,92) - 3(6,946) - (6,457) = -15,46$

$$\Delta\beta = [2(8,963) - 3(-0,196) - 1,39]10^{-3} = 17,12\times10^{-3}$$

$$\Delta\gamma = [2(-1,764) - 3(0,476) - (-0,069)]\times10^{-6} = -4,89\times10^{6}$$

Thay vào biểu thức tính ΔH_r

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^o(T_R) + \Delta\alpha(T - T_R) + \frac{\Delta\beta}{2}(T^2 - T_R^2) + \frac{\Delta\gamma}{3}(T^3 - T_R^2)$$

$$= -22080 - 15,46(423 - 298) + \frac{17,12\times10^{-3}}{2}(423^2 - 298^2) -$$

$$-\frac{4,89}{3}\times10^{-6}(423^3 - 298^3) = -23.320\ cal/molN_2 = -97477\ J/mol\ N_2$$

Nhiệt phản ứng dựa trên mol H_2 phản ứng từ phương pháp 1

$$\Delta H_R(423K) = \frac{1\ gmol N_2}{3\ gmol H_2}(-97{,}603\ kJ/mol\ N_2) = -32{,}53\ kJ/mol\ H_2\ tại\ 423K$$

Ví dụ 5.7: Sản xuất propylene glycol trong một thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định đoạn nhiệt.

Propylen glycol được sản xuất từ phản ứng thủy giải propylen oxide ở nhiệt độ thường 20°C với xúc tác là sulfuric acid:

$$H_2C-CH-CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2-CH-CH_3$$

Nhập liệu có suất lượng 1250 *kg/h* (21,52 *kmol/h*) propylen oxid được đưa vào bình phản ứng thành hai dòng: (1) một dòng có lưu lượng bằng nhau 1260 *l/h* propylen oxid và 1260 *l/h* methanol và (2) 6294 *l/h* nước chứa 0,1% H_2SO_4 theo khối lượng. Lưu lượng mol tương ứng của methanol và nước lần lượt là là 35,94 và 401,4 *kmol/h*. Hỗn hợp ba cấu tử trên bị giảm 3% thể tích khi khuấy trộn, tuy nhiên bỏ qua sự giảm thể tích này trong tính toán. Nhiệt độ cả hai dòng nhập liệu là 15°C trước khi khuấy trộn, khi khuấy trộn do nhiệt khuấy trộn, nhiệt độ hỗn hợp tăng lên khoảng 9°C. Do đó chọn nhiệt độ vào của dòng nhập liệu hỗn hợp là 24°C.

Furosawa cho rằng ở các điều kiện như trên, phản ứng là bậc 1 theo propylen oxid và có hằng số vận tốc phản ứng bằng:

$$k = 16{,}96\times10^{12}(e^{-17984/RT}),\ \ h^{-1}$$

Vì propylen oxid sôi ở nhiệt độ thấp nên nhiệt độ phản ứng không vượt quá 51,7°C. Với thể tích bình là 1083 *lít*, ta có thể sử dụng cho phản ứng mô tả ở trên?

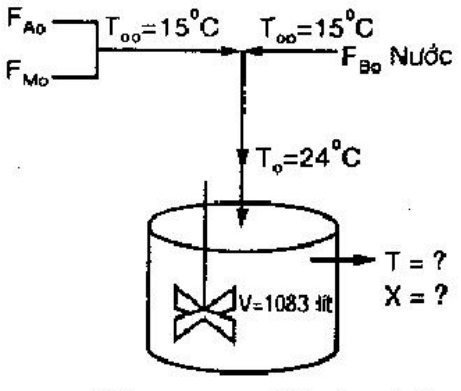
Số liệu: **A + B⟶ R**

với: A - propylen oxid; B - nước

R - propylen glycol.

Bảng 5.7

Cấu tử	M, *g/mol*	ρ, *g/cm³*	C_P, *cal/mol°C*
A	58,08	0,859	35
B	18,02	0,994	18
R	76,11	1,036	46
Methanol	32,04	0,791	19,5



Hình 5.11: Ví dụ 5.7

Giải: Giải đồng thời hai phương trình cân bằng vật chất và năng lượng để xác định X, T cho bình phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định đẳng nhiệt.

Phương trình cân bằng vật chất tính X_A theo T

$$X_{A_{VC}} = \frac{k\tau}{1+k\tau} = \frac{\tau k_o e^{-E/RT}}{1+\tau k_o e^{-E/RT}} \qquad (A)$$

Phương trình cân bằng năng lượng tính X_A theo T

$$X_{A_{NL}} = \frac{\Sigma MC_{pi}(T - T_o)}{-[\Delta H_{r,T} + \Delta C_p(T - T_r)]}$$

Tính nhiệt phản ứng tại nhiệt độ T

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_{r,T_o} + \Delta C_p(T - T_o)$$

Tính từ số liệu nhiệt đốt cháy:

$H^o_{A,20^oC} = -37000 cal/mol$; $H^o_{B,20^oC} = -68.300 cal/mol$; $H^o_{R,20^oC} = -125.000 cal/mol$

$\Delta H_{r,\,20^oC} = -125000 - (-37000) - (-68300) = -19700 cal/mol\ propylen\ oxid$

$$\Delta H_{r,\,T} = -19700 - (7)(T - 293) \qquad (B)$$

Lưu lượng các dòng đi vào bình phản ứng là:

$$v_o = v_{A_o} + v_{B_o} + v_{M_o} = 1260 + 1260 + 6294 = 8814\, l/h$$

$$V = 1083\ l; \quad \tau = \frac{V}{v_o} = \frac{1083 l}{8814\, l/h} = 0{,}13 h$$

$$C_{A_o} = \frac{F_{A_o}}{v_o} = \frac{2152\, mol/h}{8814\, l/h} = 2{,}44\ mol/l$$

Tỷ lệ nồng độ ban đầu của các chất

Với methanol: $M_M = \frac{F_{M_o}}{F_{A_o}} = \frac{35{,}94}{21{,}52} = 1{,}67 \ \frac{mol\, methanol}{mol\, propylen\ oxid}$

Với nước: $M_B = \frac{F_{B_o}}{F_{A_o}} = \frac{401{,}4}{21{,}52} = 18{,}65 \ \frac{mol\, nước}{mol\, propylen\ oxid}$

Cân bằng năng lượng để chuyển nhiệt dung riêng của hỗn hợp ra theo một đơn vị mol A

$$\Sigma MC_P = C_{P_A} + M_B C_{P_B} + M_M C_{P_M}$$

$$= 35 + (18{,}65)(18) + (1{,}67)(19{,}5) = 403{,}3\, cal/mol.^oC$$

$$T_O = T_o + \Delta T_{kT} = 14,4°C + 10°C = 4,4°C = 297K$$

$$X_{A_{NL}} = -\frac{\Sigma MC_{Pi}(T - T_o)}{\Delta H_{r,T} + \Delta C_p(T - T_r)}; \quad T_r = 20°C = 293K$$

$$X_{A\,NL} = \frac{(403,3\,cal/mol°C)(T - 297)}{-[-19700 - 7(T - 293)]} = \frac{403,3(T - 297)}{19700 + 7(T - 293)} \qquad (C)$$

$$X_{A_{VC}} = \frac{(16,96\times10^{12}h^{-1})(0,13h)exp(-17984/1,987T)}{1 + (16,96\times10^{12}h^{-1})(0,13h)exp(-17984/1,987T)}$$

$$= \frac{(2,205\times10^{12})exp(-9050,8/T)}{1 + (2,205\times10^{12})exp(-9050,8/T)} \qquad (D)$$

Bảng 5.8: *Bảng kết quả tính*

T, °K	X_A, từ (C)	X_A, từ (D)	T, °K	X_A, từ (C)	X_A, từ (D)
298	0,020	0,125	328	0,627	0,696
308	0,224	0,276	338	0,826	0,838
318	0,426	0,490	348	~1	0,918

Giao điểm hai đường tại $X_A = 85\%$ và $T = 34°K = 67°C$

Ví dụ 5.8: Bình phản ứng trong ví dụ 5.7 được gắn thêm ống xoắn để làm nguội, diện tích xung quanh của ống xoắn là 3,70 m^2 và lưu lượng nước đủ lớn để nhiệt độ nước làm nguội được duy trì không đổi ở 30°C. Hệ số truyền nhiệt tổng quát bằng 136 $cal/s.m^2.C$. Bình phản ứng này có đạt được yêu cầu nhiệt độ tối đa 52°C?

Giải: Giả sử ống xoắn đưa vào không làm thay đổi đáng kể thể tích bình phản ứng. Phương trình cân bằng vật chất không đổi với ví dụ 5.7:

$$X_{A_{VC}} = \frac{(2,205\times10^{12})exp(-9050,8/T)}{1 + (2,205\times10^{12})exp(-9050,8/T)} \qquad (A)$$

Phương trình cân bằng năng lượng:

$$X_{A\,NL} = \frac{\Sigma MC_{Pi}(T - T_o) + [KS(T - T_a)/F_{A_o}]}{-[\Delta H_{R,T_R} + \Delta C_p(T - T_R)]}$$

$$\frac{KS}{F_{A_o}} = (136\,cal/s.m^2.°C)(3600\,s/h)(3,70\,m^2)/(2152\,mol/h) = 841,8\,cal/mol°C$$

Nhiệt độ nước làm nguội không đổi $T_a = 30°C = 303K$

$$X_{A\,NL} = \frac{403,3(T - 297) + 841,8(T - 303)}{19700 + 7(T - 293)} \qquad (B)$$

Giải đồng thời hai phương trình (A) và (B), ta được bảng kết quả sau:

Bảng 5.9: *Kết quả tính cân bằng vật chất - năng lượng cho ví dụ*

T, °K	$X_{A_{VC}}$	$X_{A_{NL}}$
298	0,020	-0,193
303	0,190	0,122
308	0,224	0,436
313	0,379	0,750
318	0,426	- 1

Ví dụ 5.9: Trong quá trình sản xuất acetic alhydride, Jeffrey cho rằng một trong những giai đoạn then chốt là cracking aceton thành cetene và methane

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_2CO + CH_4$$

Phản ứng là bậc 1 theo aceton và hằng số vận tốc là:

$$\ln k = 34,34 - \frac{34222}{T}$$

trong đó $k(s)$ và $T(K)$. Sử dụng thiết bị phản ứng dạng ống với suất lượng nhập liệu là 8000 *kg aceton/h*. Nếu thiết bị hoạt động đoạn nhiệt, nhập liệu là aceton nguyên chất ở 1035K và áp suất 1,6 *at*, tính thể tích bình để đạt độ chuyển hóa của aceton là 20%?

Giải: Phản ứng có thể viết lại là **A ⟶ R + S**

Phương trình thiết kế là:

$$V = F_{A_o} \int \frac{dX_A}{(-r_A)} \qquad (B)$$

với $$(-r_A) = kC_A = kC_{A_o} \frac{(1-X_A)T_o}{(1+\epsilon_A X_A)T}$$

và $\varepsilon_A = \frac{2-1}{1} = 1$. Thay vào phương trình thiết kế:

$$V = v_o \int_0^{X_A} \frac{T}{T_o} \left[\frac{1+X_A}{k(1-X_A)}\right] dX_A \qquad (C)$$

Áp dụng phương trình cân bằng năng lượng tính X_A theo T trong điều kiện đoạn nhiệt, không có khí trơ:

$$X_A = \frac{\Sigma C_{pi}(T_o - T)}{-\Delta H_{r,T} + \Delta C_p(T - T_r)}$$

trong đó: $\Delta\alpha = \alpha_R + \alpha_S - \alpha_A$; $\Delta\beta = \beta_R + \beta_S - \beta_A$; $\Delta\gamma = \gamma_R + \gamma_S - \gamma_A$.

Lấy tích phân được:

$$X_A = \frac{\alpha_A(T_o - T) + (\beta_A/2)(T_o^2 - T^2) + (\gamma_A/3)(T_o^3 - T^3)}{\Delta H^o_{r,T_c} + \Delta\alpha(T - T_c) + (\Delta\beta/2)(T^2 - T_c^2) + (\Delta\gamma/3)(T^3 - T_c^3)}$$

với T_c là nhiệt độ chuẩn để tính ΔH_r

Tính các thông số $F_{A_o} = \frac{8000\,kg/h}{58\,kg/mol} = 137,9\,kmol/h = 38,3\,mol/s$

$$C_{A_o} = \frac{p_{A_o}}{RT} = \frac{1,6\,at}{(0,082\,l.at/mol.K)(1035K)} = 0,0188\ mol/l = 18,8\,mol/m^3$$

$$v_o = \frac{F_{A_o}}{C_{A_o}} = \frac{38,3\,mol/s}{18,8\,mol/m^3} = 2,037\ m^3/s$$

Tính các thông số cân bằng nhiệt lượng.

Tính nhiệt phản ứng ở 298K, nhiệt cấu tạo chuẩn là:

$H^o(T_R)_A = -216,67\ kJ/mol$

$H^o(T_R)_R = -61,09\ kJ/mol$

$H^o(T_R)_S = -74,81\ kJ/mol$

$\Delta H_r(T_R) = (-61,09) + (-74,81) - (216,67) = 80,77 kJ/mol$

Nhiệt dung riêng của các chất lần lượt là:

$$C_{PA} = 26,63 + 0,183T - 45,86\times10^{-6}T^2 \quad J/mol.K$$

$$C_{PR} = 20,04 + 0,0945T - 30,95\times10^{-6}T^2 \quad J/mol.K$$

$$C_{PS} = 13,39 + 0,077T - 18,71.10^{-6}T^2 \quad J/mol.K$$

$\Delta\alpha = \alpha_R + \alpha_S - \alpha_A = 20,04 + 13,39 - 26,63 = 6,8\ J/mol.K^2$

$\Delta\beta = \beta_R + \beta_S - \beta_A = 0,077 + 0,0945 - 0,183 = -0,0115\ J/mol.K^2$

$\Delta\gamma = \gamma_R + \gamma_S - \gamma_A = (-18,71\times10^{-6}) + (-30,95\times10^{-6}) - (-45,86\times10^{-6})$

$= -3,8\times10^{-6}\,J.mol.K^3$

$$\frac{\Delta\beta}{2} = -5,75\times10^{-3}; \quad \frac{\Delta\gamma}{3} = -1,27\times10^{-6}$$

$$X_A = \frac{26,63(1035-T)+0,0915(1035^2-T^2)-15,29.10^{-6}(1035^3-T^3)}{80,770+6,8(T-298)-5,75\times10^{-3}(T^2-298^2)-1,27\times10^{-6}(T^3-298^3)}$$

Để giải bài toán trên, chọn T và tính X, ta có thể vẽ kết quả tính. Từ các số liệu này ta có thể xác định nhiệt độ tại một điểm chuyển hóa bất kỳ.

$$V = v_o \int_0^X (\frac{T}{T_o})\frac{1+X_A}{k(1-X_A)}dX_A ; \quad \text{và} \quad k = 8,2\times10^{14} exp(\frac{-34222}{T}), s^{-1}$$

Bảng 5.10

T, K	X_A	T, K	X_A
1035	0	950	0,174
1025	0,021	925	0,224
1000	0,073	900	0,271
975	0,124	850	0,365

Bảng 5.11

X_A	T, K	k	T/T_o	$\frac{(T/T_o)(1+X_A)}{k(1-X_A)}$
0	1035	3,58	1,00	0,279 = f_0
0,05	1010	1,57	0,98	0,690 = f_1
0,10	985	0,68	0,95	1,708 = f_2
0,15	960	0,27	0,93	4,660 = f_3
0,20	937	0,11	0,90	12,274 = f_4

Ta có công thức tích phân với 5 điểm: $h = \frac{X_4 - X_o}{4}$

$$\int_{X_o}^{X_4} f(X)dX = \frac{h}{3}(f_o + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + 2f_4)$$

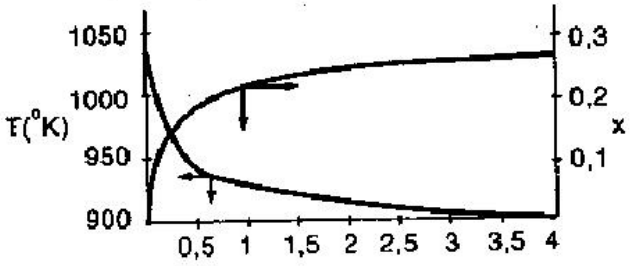
Vậy: $V = v_o \frac{h}{3}(f_o + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + f_4)$

$$= (2,037 m^3/s)(\frac{0,05}{3})(0,279+2,76+3,416+18,64+12,274)$$

$$= (2,037)(\frac{0,05}{3})(37,368) = 1,27 m^3$$

Nếu giải bằng chương trình tính ta được kết quả chính xác hơn.

Để ý rằng, với phản ứng thu nhiệt đoạn nhiệt, phản ứng sẽ tắt sau thể tích 1,25 m^3 do nhiệt độ giảm nhanh và độ chuyển hóa tăng không đáng kể sau điểm này. Một cách để tăng độ chuyển hóa là pha loãng tác chất bằng cách thêm N_2



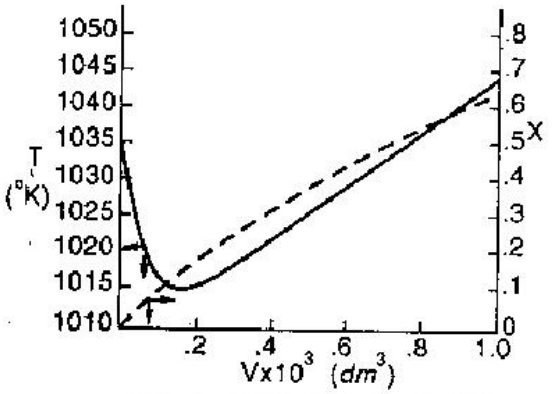
Hình 5.12: Ví dụ

vào để lấy nhiệt của N_2 cung cấp cho phản ứng thu nhiệt. Tuy nhiên nếu quá nhiều N_2 thì nồng độ và vận tốc sẽ thấp. Như vậy bài toán tiếp theo là thêm vào bao nhiêu N_2 là phù hợp.

Ví dụ 5.10: Xét phản ứng phân hủy pha khí aceton như trong ví dụ 5.9.

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_2CO + CH_4$$

Thiết bị phản ứng được bọc vỏ áo để dòng khí có nhiệt độ cao cấp nhiệt cho phản ứng thu nhiệt. Aceton nguyên chất đi vào thiết bị phản ứng ở nhiệt độ 1035°K và nhiệt độ dòng khí bên ngoài giữ không đổi ở 1150°K. Thiết bị phản ứng là ống có đường kính 26,6 *mm*. Hệ số truyền nhiệt tổng quát K = 110 $W/m^2.K$. Xác định sự biến thiên của nhiệt độ theo chiều dài thiết bị phản ứng. Cho biết $v_o = 0{,}002\ m^3/s$, $C_{A_o} = 18{,}8\ mol/m^3$.



***Hình 5.13:** Ví dụ 5.10*

Giải: Phương trình cân bằng vật chất cho một phân tố thể tích:

$$\frac{dX_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{A_o}} \qquad (A)$$

Với phương trình vận tốc: $(-r_A) = kC_A$

Pha khí có biến đổi thể tích: $v = v_o(1+\varepsilon_A X_A)(T/T_o)$

$$C_A = \frac{C_{A_o}(1-X_A)}{1+\varepsilon_A X_A}\left(\frac{T_o}{T}\right);\ \varepsilon_A = 1 \ \ nên \ \ C_A = C_{Ao}\frac{1-X_A}{1+X_A}\cdot\frac{T_o}{T}$$

Thay vào phương trình vận tốc:

$$(-r_A) = \frac{kC_{A_o}(1-X_A)}{1+X_A}\cdot\frac{T_o}{T} \qquad (B)$$

Phương trình cân bằng nhiệt lượng biểu diễn sự biến đổi nhiệt độ theo thể tích:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{KS(T_a - T) + (-r_A)[\Delta H_r(T)]}{F_{A_o}(C_{p_A} + X_A\Delta C_p)} \qquad (C)$$

với $C_{A_o} = 18{,}8\ mol/m^3$; $F_{A_o} = C_{A_o}v_o = (18{,}8\ mol/m^3)(0{,}002 m^3/s) = 0{,}0376\ mol/s$

Theo kết quả trong ví dụ 5.9 ta có:

$$k(T) = 3{,}58\,exp[34222(\frac{1}{1035} - \frac{1}{T})] \quad (D)$$

Các thông số cho cân bằng nhiệt lượng

$$\Delta C_p = 6{,}8 - 11{,}5\times10^{3}T - 3{,}81\times10^{-6}T^2\ J/mol.K \quad (E)$$

$$C_{p_A} = 26{,}6 + 0{,}183T - 45{,}9\times10^{-6}T^2 \quad (F)$$

$$\Delta H_{r,T} = 80770 + 6{,}8(T-298) - 5{,}75\times10^{-3}(T^2 - 298^2) - 1{,}27\times10^{-6}(T^3 - 298^3) \quad (G)$$

Diện tích bề mặt truyền nhiệt cho một đơn vị thể tích ống

$$S = \frac{\pi DL}{(\pi D^2/4)L} = \frac{4}{D} = \frac{4}{0{,}0266\,m} = 150\,m^{-1}$$

và: $$KS = (110\ W/m^2.K)(150\ m^{-1}) = 16500\ W/m^3.K$$

Ví dụ 5.11: Xác định nhiệt độ cân bằng đoạn nhiệt cho phản ứng sơ đẳng pha lỏng: $\mathbf{A \rightleftharpoons R}$

Vẽ đường biểu diễn độ chuyển hóa cân bằng là hàm số theo nhiệt độ. Xác định nhiệt độ cân bằng đoạn nhiệt và độ chuyển hóa khi nhập liệu là A nguyên chất ở 300°K.

Cho biết: $H^o_{A,298K} = -40000\ cal/mol$; $H^o_{R,298K} = -60000\ cal/mol$

$C_{P_A} = C_{P_R} = 50\ cal/mol.K$; $K_e = 100.000$ ở $298K$

Giải: Phương trình vận tốc giả bậc 1:

$$(-r_A) = k(C_A - \frac{C_R}{K_e}) \quad (A)$$

Với phản ứng pha lỏng $\varepsilon_A = 0$

$$C_A = C_{A_o}(1 - X_{A_e}) = \frac{C_{A_o}.X_{A_e}}{K_e} \quad (B)$$

suy ra: $X_{A_e} = \frac{K_{e,T}}{1 + K_{e,T}}$; $\Delta C_p = C_{p_R} - C_{p_A} = 0\ cal/mol.K$

với $\Delta C_p = 0$, hằng số cân bằng thay đổi theo nhiệt độ theo biểu thức:

$$K_{e,T} = K_{e,T}\,exp[\frac{\Delta H^o_r}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T})] \quad (C)$$

$$\Delta H^o_r = H^o_R - H^o_A = -20000\ cal/mol$$

$$K_{e,T} = 100000\,exp[\frac{-20000}{1,987}(\frac{1}{298}-\frac{1}{T})] \quad (D)$$

$$K_e = 100000\,exp[-33,78(\frac{T-298}{T})]$$

Suy ra X_{A_e} theo T:

$$X_{A_e} = \frac{100000\,exp[-33,78(T-298)/T]}{1+100000\,exp[-33,78(T-298)/T]} \quad (E)$$

Kết quả tính cho ở bảng 5.12:

Bảng 5.12

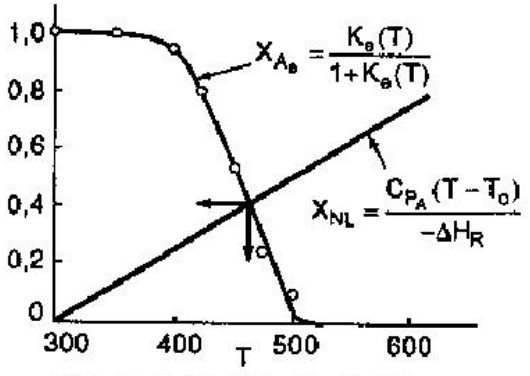
T	K_e	X_e	T	K_e	X_e
298	100000,00	1,00	450	1,11	0,53
350	661,60	1,00	475	0,34	0,25
400	18,17	0,95	500	0,12	0,11
425	4,14	0,80			

Cân bằng năng lượng cho phản ứng đoạn nhiệt

$$X_{e,NL} = \frac{C_{P_A}(T-T_o)}{-\Delta H_r} = \frac{50(T-300)}{20000} = 2,5\times10^{-3}(T-300)$$

Kết quả cho:

T, K	$X_{e,NL}$
300	0
400	0,25
500	0,50
600	0,75



***Hình 5.14:** Ví dụ 5.11*

Với nhiệt độ nhập liệu là 300°K, nhiệt độ cân bằng đoạn nhiệt là 465°K và độ chuyển hóa cân bằng đoạn nhiệt tương ứng là 0,41.

BÀI TẬP CHƯƠNG 5

5.1. Cho phản ứng như trong ví dụ 5.4 xác định lượng nhiệt trao đổi với môi trường ngoài mỗi giờ tại điều kiện làm việc tối ưu của (a) một bình khuấy hoạt động ổn định, (b) hai bình khuấy bằng nhau mắc nối tiếp để phản ứng 1000 *gmol A/h*. Nhập liệu vào ở điều kiện sau: $C_{A_o} = 2,5$ *gmol A/l*; $C_p = 250$ *cal/mol.K*; $T_o = 15°C$.

Trong cả hai trường hợp độ chuyển hóa cần đạt được là 0,60.

5.2. Khi hoạt động ở điều kiện đẳng nhiệt tại nhiệt độ tối ưu thiết bị phản ứng dạng ống ở ví dụ 5.4 đạt độ chuyển hóa A thành R là 76%.

a) Độ chuyển hóa đạt được nếu khoảng nhiệt độ tối ưu được duy trì dọc theo chiều dài thiết bị phản ứng.

b) Vẽ đường biểu diễn nhiệt độ tại mỗi khoảng 10% chiều dài thiết bị phản ứng.

Nhiệt độ tối đa cho phép là 65°C và (duy trì không đổi là $10ph$.

5.3. Ba bình khuấy trộn bằng nhau được mắc nối tiếp để thực hiện phản ứng trong ví dụ 5.4.

a) Nếu thời gian thể tích cho hệ là $10ph$, tính nhiệt độ duy trì ở mỗi bình để cực đại hóa độ chuyển hóa A thành R. Tìm độ chuyển hóa này.

b) Nếu số bình khuấy tăng lên vô cực, (vẫn giữ là $10ph$. Tìm độ chuyển hóa đạt được.

5.4. Phản ứng pha lỏng không thuận nghịch bậc 1 được thực hiện trong bình khuấy trộn hoạt động ổn định. Khối lượng riêng là 1,2 g/cm^3, nhiệt dung riêng là 0,9 $cal/g.°C$. Lưu lượng nhập liệu là 200 cm^3/s và thể tích bình phản ứng là 10 $lít$. Hằng số vận tốc phản ứng là: $k = 1{,}8\times10^5 e^{-12000/RT}, s^{-1}$

với T là độ K, nếu nhiệt phản ứng là $\Delta H_r = -4600\ cal/gmol$ và nhiệt độ nhập liệu là 20°C nồng độ ban đầu là $C_{A_o} = 5\ mol/l$.

Tìm nhiệt độ và độ chuyển hóa trong dòng sản phẩm ở điều kiện đoạn nhiệt ổn định.

5.5. Phản ứng thủy giải dung dịch loãng acetic alhydride là bậc 2 và không thuận nghịch như sau:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$$

Bình phản ứng khuấy trộn hoạt động gián đoạn được nhập liệu ban đầu là 200l dung dịch alhydride ở 15°C có nồng độ là $2{,}16\times10^{-4}\ gmol/cm^3$. Nhiệt dung riêng và khối lượng riêng của dung dịch giả sử không đổi và lần lượt bằng 0,9 $cal/g.°C$ và 1,05 g/cm^3. Nhiệt phản ứng giả sử không đổi và bằng −50000 $cal/gmol$. Vận tốc phản ứng ở những nhiệt độ khác nhau như sau:

t, °C	10	15	25	40
$(-r_A)$, $gmol/cm^3.ph$	$0,0567C_A$	$0,0806C_A$	$0,1580C_A$	$0,380C_A$

với C_A là nồng độ của acetic alhydride, $gmol/cm^3$.

a) Giải thích tại sao vận tốc lại viết như trên khi phản ứng là bậc 2.

b) Nếu quá trình được làm nguội để nhiệt độ không đổi ở 15°C. Tìm thời gian cần thiết để đạt độ chuyển hóa 70% của alhydride.

c) Xác định biểu thức giải tích của vận tốc theo nhiệt độ và độ chuyển hóa?

d) Thời gian cần thiết để đạt độ chuyển hóa 70% nếu bình phản ứng hoạt động đoạn nhiệt?

5.6. Trong việc nghiên cứu sản xuất dầu khô bằng quá trình phân hủy dầu thầu dầu đã acetyl hóa. Grummit và Fleming (1945) đã thu nhập được số liệu trên cơ sở phản ứng phân hủy bậc 1 như sau:

$$Dầu\ thầu\ dầu\ acetyl hóa\ (l) \longrightarrow CH_3COOH_{(k)} + dầu\ thô (l)$$

với $r_R = kC_R$, $g\ acid\ acetic/ml.ph$

C_R là nồng độ của acetic acid, g/ml tương ứng với dầu thầu dầu. Số liệu thu được trong khoảng nhiệt độ từ 20,5÷340°C cho thấy năng lượng kích động là 44500 $cal/gmol$ phù hợp với biểu thức tính hằng số vận tốc k như sau:

$$\ln k = \frac{-44500}{RT} + 35,2; \quad \text{với } T \text{ là độ } K$$

Nếu bình khuấy hoạt động gián đoạn ban đầu chứa 250 kg dầu ở 340°C (tỷ trọng dầu là 0,90) và hoạt động đoạn nhiệt, vẽ đường cong độ chuyển hóa (phần dầu bị phân hủy) và nhiệt độ theo thời gian. Phản ứng thu nhiệt là 15000 $cal/gmol$ hơi acetic acid. Dầu đã acetyl hóa chứa đương lượng 0,156 $g\ acetic\ acid/g$ dầu nghĩa là phân hủy hoàn toàn 1g dầu sẽ thu được 0,156g acetic acid. Giả sử nhiệt dung riêng của hỗn hợp không đổi bằng 0,6 cal/g°C, hơi acetic acid tạo thành với bình phản ứng ở nhiệt độ bằng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng.

5.7. Cho phản ứng pha lỏng hữu cơ sơ đẳng không thuận nghịch: **A + B ⟶ R**, được thực hiện trong bình phản ứng khuấy trộn hoạt động liên tục. Nhập liệu đẳng mol A và B vào bình ở 27°C với lưu lượng là 2 *lít/s*.

a) Tính thể tích bình ống và bình khuấy để đạt độ chuyển hóa 85% nếu phản ứng xảy ra ở điều kiện đoạn nhiệt.

b) Nhiệt độ tối đa của nhập liệu để dòng ra có nhiệt độ không quá 550*K* ngay cả khi phản ứng hoàn toàn.

c) Vẽ đường biểu diễn độ chuyển hóa và nhiệt độ dọc theo thể tích bình ống

Cho biết: $H_R^o(273K) = -20\ kcal/mol$; $H_B^o(273K) = -15\ kcal/mol$

$H_R^o(273K) = -41\ kcal/mol$; $C_{A_o} = 0{,}1\ kmol/m^3$

$C_{pA} = C_{pB} = 15\ cal/mol.K$; $C_{pR} = 30\ cal/molK$

$k = 0{,}01\ lít/mol.s$ ở $300K$; $E = 10.000\ cal/mol$

5.8. Phản ứng pha khí sơ đẳng không thuận nghịch: **A ⟶ R + S**, được thực hiện đoạn nhiệt trong bình ống. A nguyên chất đi vào thiết bị phản ứng với lưu lượng 20 *lít/s*, áp suất 10 *at* và nhiệt độ 450*K*.

Vẽ đường biểu diễn độ chuyển hóa và nhiệt độ theo chiều dài bình phản ứng để đạt độ chuyển hóa 80%

Cho biết: Ở $273K$, $H_A^o = -10\ kJ/mol$; $H_R^o = -50\ kJ/mol$;

$H_S^o = -40\ kJ/mol$; $C_{pA} = 40\ J/mol.K$; $C_{pR} = 25\ J/mol.K$;

$C_{pS} = 15\ J/mol.K$; $k = 0{,}133 exp\frac{E}{R}(\frac{1}{450} - \frac{1}{T})$; với $E = 31{,}4\ kJ/mol$.

Chương 6

DÒNG CHẢY THỰC

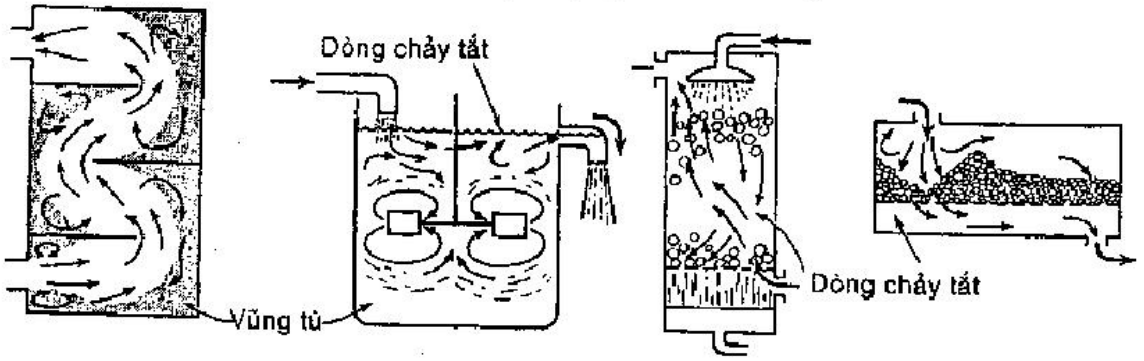
Trong Chương 3 ta đã thiết lập các phương trình để tính độ chuyển hóa cho hai mô hình thiết bị lý tưởng:

- Bình khuấy lý tưởng tương ứng với quá trình khuấy trộn hoàn toàn.

- Thiết bị dạng ống lý tưởng tương ứng với sự đồng nhất vận tốc theo phương dòng chảy và không có sự khuấy trộn theo phương trục.

Mặc dù các thiết bị phản ứng thực tế này không hoàn toàn tuân theo đúng các mô hình dòng chảy, nhưng một số lớn trường hợp vẫn được xem là lý tưởng với sai số không đáng kể. Trong các trường hợp khác, thì dù được xem là lý tưởng nhưng vẫn có sai số đáng kể.

Những sai số này có thể gây nên do: dòng chảy tắt của lưu chất; sự tuần hoàn của lưu chất và do tạo nên các vùng tù trong thiết bị (H.6.1). Trong các loại thiết bị thực hiện quá trình này như: Thiết bị trao đổi nhiệt, cột chêm, thiết bị phản ứng... nếu có các dòng chảy trên sẽ làm giảm khả năng hoạt động của thiết bị.



Hình 6.1: *Các loại dòng chảy không lý tưởng có thể hiện diện trong thiết bị*

Mục đích của chương này là đánh giá định lượng ảnh hưởng của các sai số lên độ chuyển hóa. Vận tốc và độ chuyển hóa trong thiết bị thường rất khó xác định do đó các số liệu thường được lấy ở dòng

nhập liệu và dòng sản phẩm. Số liệu đáp ứng như vậy thường được xác định bằng cách đo một hiệu ứng quan sát được trong dòng ra khi ta thay đổi nồng độ cấu tử trơ trong nhập liệu. Trong chương này, ta sẽ khảo sát giới hạn ở phản ứng đơn được thực hiện trong bình phản ứng đồng thể tầng lưu hóa hoạt động ở điều kiện đẳng nhiệt.

6.1 KHÁI NIỆM VỀ KHUẤY TRỘN VÀ MÔ HÌNH

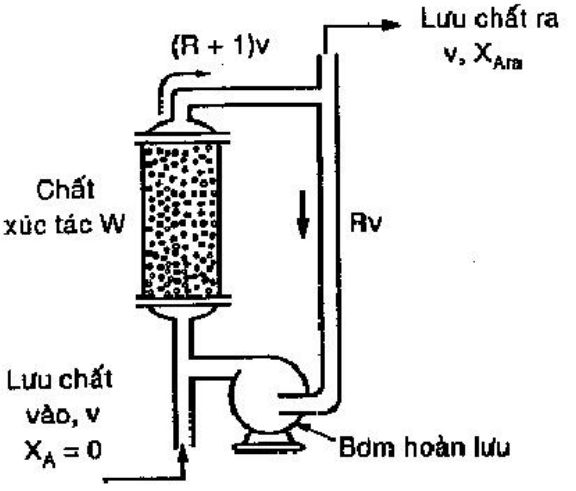
Có ba phương pháp ước tính các sai số so với dạng lý tưởng:

1- Xác định sự phân phối thời gian lưu thực tế từ số liệu thí nghiệm đáp ứng và tính độ chuyển hóa bằng cách xem dòng chảy hoàn toàn không khuấy trộn. Mô hình này thích hợp cho thiết bị dạng ống với chế độ chảy dòng và phản ứng bậc 1.

2- Mô hình phân tán theo phương trục, xem như trong thiết bị phản ứng dạng ống có sự khuếch tán theo phương trục, khi đó sự phân phối thời gian lưu thực tế trong thiết bị được dùng để tính hệ số khuếch tán theo phương trục, và sau đó dùng giá trị này để tiên đoán độ chuyển hóa. Mô hình này thích hợp cho thiết bị phản ứng có chế độ chảy rối.

3- Mô hình hệ nhiều bình khuấy lý tưởng bằng nhau mắc nối tiếp. Số liệu thí nghiệm đáp ứng được dùng để xác định số bình khuấy trong hệ, từ đó tính được độ chuyển hóa.

Một mô hình khác là thiết bị phản ứng dạng ống có dòng hoàn lưu (H.6.2). Bản thân thiết bị là dạng ống lý tưởng, sự khuấy trộn được tạo nên do dòng hoàn lưu. Khi lưu lượng dòng hoàn lưu rất lớn thiết bị theo mô hình khuấy lý tưởng và khi dòng hoàn lưu bằng không thiết bị theo dạng ống lý tưởng.



Hình 6.2: Thiết bị phản ứng dạng ống có dòng hoàn lưu

Để tìm hiểu các mô hình trên trước hết ta tìm hiểu các hàm phân bố thời gian lưu của lưu chất trong bình.

6.2 SỰ PHÂN BỐ THỜI GIAN LƯU CỦA LƯU CHẤT TRONG BÌNH

Xét dòng chảy ổn định, không có phản ứng và sự biến đổi khối lượng riêng của phần tố lưu chất qua thiết bị. Thời gian thu gọn là một biến số không thứ nguyên được định nghĩa như sau:

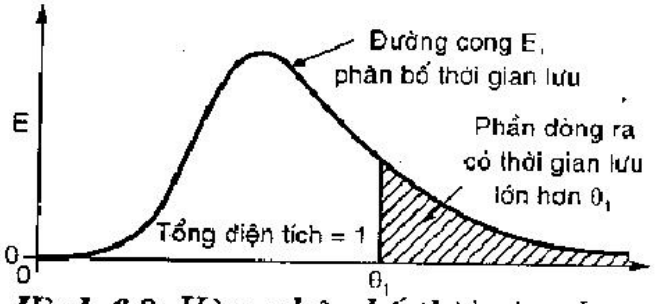
$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} = \frac{t}{\tau} = \frac{vt}{V} \qquad (6.1)$$

với: t - thời gian phần tố lưu chất đi qua thiết bị.

$\bar{t}$ - thời gian lưu trung bình; τ - thời gian thể tích.

1- Hàm phân bố thời gian lưu chất ở trong bình

Những phần tử lưu chất khác nhau sẽ đi theo những đường khác nhau và mất những khoảng thời gian khác nhau. Xét tại một thời điểm bất kỳ, sự phân bố thời gian lưu chất ở trong bình được xác định từ lúc bắt đầu vào bình được trình bày trên hình 6.3. Ký hiệu I được dùng để chỉ độ đo sự phân bố thời gian lưu của lưu chất trong bình và được định nghĩa như sau: $Id\theta$ là phần lưu chất có thời gian lưu trong bình từ $\theta \div (\theta + d\theta)$. Vì tổng tất cả các phần lưu chất bằng một nên tổng này bằng tổng diện tích bên dưới đường cong I theo θ.



Hình 6.3: *Hàm phân bố thời gian lưu của lưu chất trong bình*

Vậy:
$$\int_0^{\infty} Id\theta = 1$$

Phần lưu chất có thời gian lưu ở trong bình nhỏ hơn θ_1 là phần diện tích gạch chéo trên hình 6.3 là $\int_0^{\infty} Id\theta = 1$.

Phần lưu chất có thời gian lưu ở trong bình lớn hơn θ_1 là:

$$\int_{\theta_1}^{\infty} Id\theta = 1 - \int_0^{\theta_1} Id\theta$$

2- Hàm phân bố thời gian lưu trong bình của lưu chất trong dòng ra

Đặt E là độ đo sự phân bố thời gian lưu trong bình của tất cả các phân tố của dòng lưu chất rời khỏi bình. E cũng chính là độ đo sự phân bố thời gian lưu của lưu chất trong bình.

E được định nghĩa như sau: *$Ed\theta$ là phần lưu chất trong dòng ra có thời gian lưu trong bình từ $\theta \div (\theta + d\theta)$.*

Diện tích bên dưới đường cong E theo θ là:

$$\int_0^\infty Ed\theta = 1$$

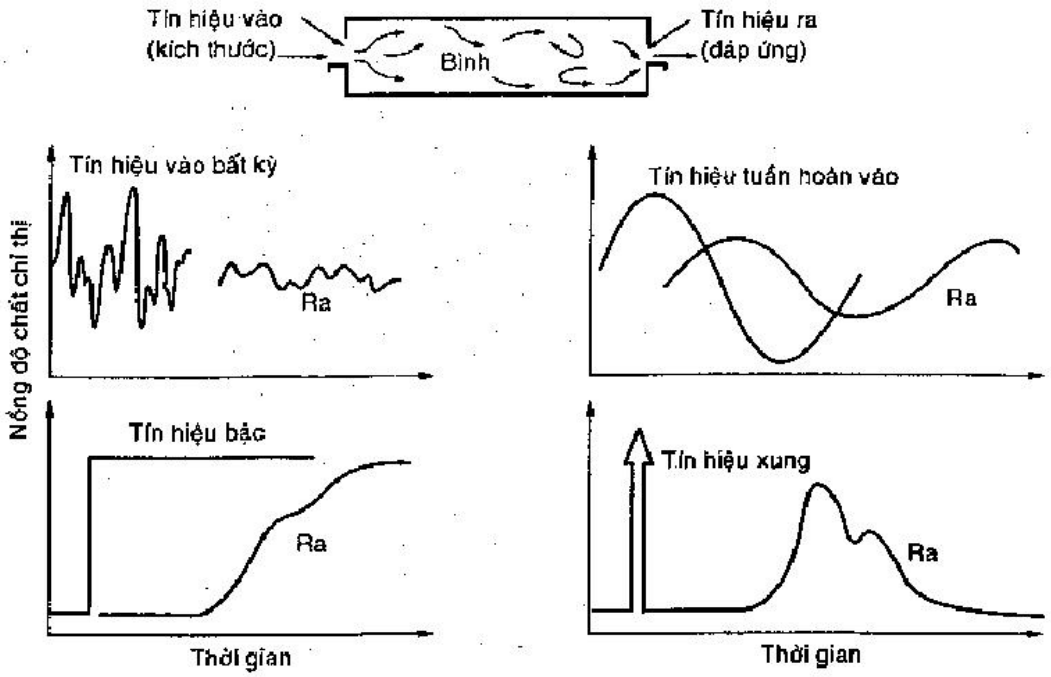
Phần lưu chất trong dòng ra có thời gian lưu trong bình nhỏ hơn θ_2 là:

$$\int_0^{\theta_2} Ed\theta$$

Phần lưu chất có thời gian lưu trong bình lớn hơn θ_2 là:

$$\int_{\theta_2}^\infty Ed\theta = 1 - \int_0^{\theta_2} Ed\theta$$

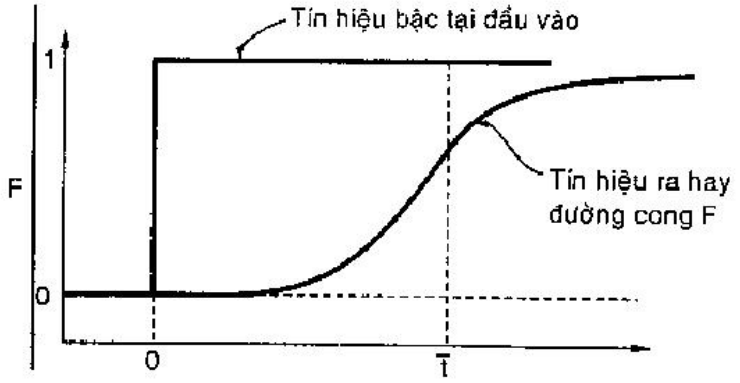
6.3 CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM



***Hình 6.4:** Các dạng tín hiệu kích thích - đáp ứng thường dùng*

Để khảo sát khả năng hoạt động của một thiết bị phản ứng thực tế bằng hai hàm phân bố trên ta phải biết cách xác định hai hàm số này. Phương pháp thực nghiệm thường dùng trong trường hợp này là phương pháp kích thích - đáp ứng. Các dạng tín hiệu kích thích đầu vào và đáp ứng tại đầu ra được trình bày trên hình 6.4. Vì tiện lợi trong sử dụng và sự đồng dạng của tín hiệu đáp ứng tại đầu ra với hàm phân bố nên thường dùng tín hiệu kích thích có dạng bậc hoặc dạng xung.

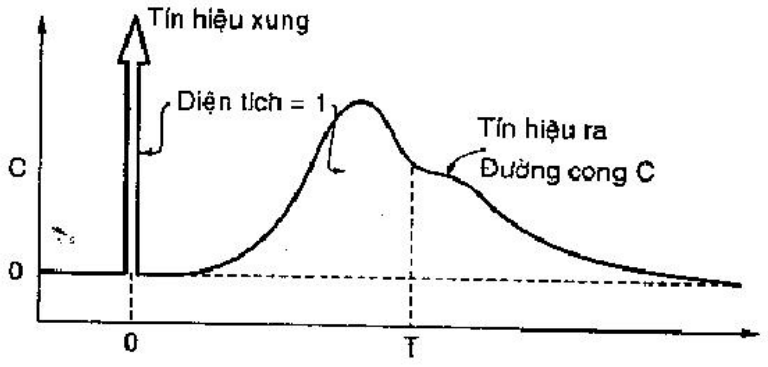
1- Đường cong F



***Hình 6.5:** Đường cong F biểu diễn đáp ứng tại dòng ra cho tín hiệu bậc tại đầu vào*

Giả sử ban đầu không có chất chỉ thị trong dòng lưu chất vào bình, sau đó tác động tín hiệu bậc vào bằng cách cho chất chỉ thị có nồng độ C_o vào dòng lưu chất. Đường biểu diễn nồng độ của chất chỉ thị trong dòng ra theo thời gian thu gọn được gọi là đường cong F. (H.6.5).

2- Đường cong C



***Hình 6.6:** Đường cong C biểu diễn đáp ứng tại dòng ra cho tín hiệu xung tại đầu vào*

Đường cong biểu diễn nồng độ theo thời gian thu gọn của chất chỉ thị trong dòng ra ứng với tín hiệu kích thích dạng xung tại đầu vào được gọi là đường cong C. Nồng độ ban đầu của chất chỉ thị là C_o. Với diện tích bên dưới đường cong bằng 1 ta có:

$$\int_0^\infty C d\theta = \int_0^\infty \frac{C}{C_o} d\theta = 1, \quad \text{hay} \quad C_o = \int_0^\infty C d\theta = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^\infty C dt$$

3- Quan hệ giữa các đường cong F, C, I và E

Xét dòng chảy ổn định qua bình và một tín hiệu bậc của chất chỉ thị được đưa vào dòng nhập liệu. Giả sử rằng tín hiệu được đưa vào tại thời điểm $t = 0$ thì tại thời điểm t bất kỳ $(\theta > 0)$ cân bằng vật chất cho bình là:

$$\left\{\begin{matrix}\textit{Lưu lượng chất}\\ \textit{chỉ thị vào bình}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\textit{Lưu lượng chất chỉ}\\ \textit{thị ra khỏi bình}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\textit{Lưu lượng chất chỉ thị}\\ \textit{tích lũy trong bình}\end{matrix}\right\}$$

hay
$$v = vF + \frac{d}{dt}\left[V \int_0^\theta I d\theta\right], \ l/s \tag{6.2}$$

chia hai vế cho v và để ý rằng $V/v = \bar{t}$ và $dt/\bar{t} = d\theta$, ta có:

$$1 = F + I \tag{6.3}$$

và tại thời điểm θ

$$\left\{\begin{matrix}\textit{Phần chất chỉ thị}\\ \textit{trong dòng ra}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\textit{Phần lưu chất trong dòng ra có}\\ \textit{thời gian lưu trong bình nhỏ hơn } \theta\end{matrix}\right\}$$

ta có
$$F = \int_0^\theta E d\theta \tag{6.4}$$

Tương tự với tín hiệu xung ta có:

$$C = E \tag{6.5}$$

Tóm lại ta có mối liên hệ giữa F, C, I, E tại thời điểm bất kỳ θ

$$F + I = 1; \quad C = E$$

$$F = 1 - I = \int_o^\theta E d\theta = \int_o^\theta C d\theta; \quad C = E = \frac{dF}{d\theta} = -\frac{dI}{d\theta} \tag{6.6}$$

Các mối quan hệ trên cho thấy các thí nghiệm kích thích - đáp ứng, với tín hiệu bậc và tín hiệu xung, cho ta sự phân bố thời gian lưu của lưu chất trong bình và trong dòng ra.