

6.4 SỬ DỤNG CÁC THÔNG TIN PHÂN PHỐI THỜI GIAN LƯU

Các kết quả biểu diễn sự phân bố thời gian lưu ở trên có thể được sử dụng trực tiếp hoặc liên kết với các mô hình dòng chảy để tiên đoán khả năng hoạt động của một thiết bị phản ứng thực, phương pháp sử dụng tùy thuộc phần lớn trên thiết bị phản ứng được xem là tuyến tính hay phi tuyến.

Hệ thống được gọi là tuyến tính khi có một sự biến đổi bất kỳ trong tín hiệu kích thích sẽ gây nên một sự biến đổi tỉ lệ tương ứng trong tín hiệu đáp ứng. Tính chất này được biểu diễn như sau:

$$\frac{\Delta(\text{đáp ứng})}{\Delta(\text{kích thích})} = \frac{d(\text{đáp ứng})}{d(\text{kích thích})} = k_1 = \text{const}$$

$$\text{hay } \text{tích phân (đáp ứng)} = k_1(\text{kích thích}) + k_2 \quad (6.7)$$

Hệ thống không thỏa các điều kiện trên được gọi là hệ phi tuyến.

Hệ thống tuyến tính có tính chất là, nếu trong hệ có nhiều quá trình tuyến tính độc lập xảy ra cùng lúc thì, quá trình chung cũng là tuyến tính. Quá trình chung có thể được khảo sát bằng cách khảo sát từng quá trình thành phần riêng biệt. Tính chất cộng này không áp dụng được cho hệ phi tuyến. Do đó hệ phi tuyến phải được khảo sát ở dạng toàn cục và tính chất chung của hệ thống không thể suy ra được từ các tính chất của quá trình thành phần. Do tính chất này nên hệ tuyến tính có lời giải đơn giản và tính khái quát cao hơn, trong khi lời giải cho hệ phi tuyến khó hơn và có tính chuyên biệt cho từng vấn đề.

1- Hệ phi tuyến không có mô hình dòng chảy

Nếu chất chỉ thị dùng làm tín hiệu không có phản ứng với lưu chất chảy qua bình thì thí nghiệm kích thích - đáp ứng ở trạng thái ổn định là tuyến tính theo nồng độ. Tính chất tuyến tính này được biểu diễn theo đường cong C và F với tỉ số nồng độ chất chỉ thị kích thích C_0 và đáp ứng C là C/C_0 độc lập với nồng độ.

Với phản ứng có dạng:

$$(-r_A) = k_1(C_A - k_2) = k_1 C_A - k_3; \quad \text{với } k_2, k_3 \geq 0 \quad (6.8)$$

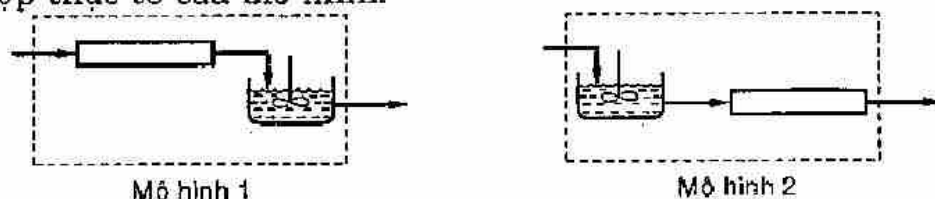
do đó ta có thể viết

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Tín hiệu từ} \\ \text{chất chỉ thị} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Dữ kiện động học tuyến} \\ \text{tính theo nồng độ} \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Đặc trưng thiết} \\ \text{bị phản ứng} \end{array} \right\}$$

Áp dụng duy nhất là phản ứng bậc 1 thuận nghịch $k_2 > 0$ và không thuận nghịch $k_2 = 0$.

2- Hệ phi tuyến với mô hình dòng chảy

Nếu phản ứng xảy ra với phương trình vận tốc không theo dạng (6.8), tức là phi tuyến, thì độ chuyển hóa không thể xác định trực tiếp từ các hàm phân phối. Để minh họa xét hai mô hình trên hình 6.7. Cả hai đều có cùng đường cong đáp ứng của chất chỉ thị. Với phản ứng bậc 1 điều này không quan trọng trong việc phân biệt hai mô hình vì cả hai đều cho cùng độ chuyển hóa. Tuy nhiên với các phản ứng có tốc độ không tuyến tính theo nồng độ thì độ chuyển hóa sẽ khác nhau cho hai hệ, do đó cần xác định rõ mô hình dòng chảy trước khi tiên đoán sự hoạt động của hệ. Sự phù hợp giữa độ chuyển hóa tiên đoán được, với độ chuyển hóa thực tế tùy thuộc vào mức độ phù hợp thực tế của mô hình.



Hình 6.7: Cả hai mô hình cho tín hiệu đáp ứng giống nhau và tác động tương tự cho phản ứng bậc 1, nhưng tác động khác nhau với phản ứng có tốc độ không tuyến tính theo nồng độ

3- Hệ tuyến tính với mô hình dòng chảy

Mô hình dòng chảy thường được dùng để tiên đoán độ chuyển hóa cho hệ tuyến tính. Phương pháp này được dùng vì các thông số của mô hình thường phù hợp với các thông số của hệ, chẳng hạn như số Reynolds, số Schmidt. Các hệ thức này có thể được dùng để tiên đoán độ chuyển hóa mà không cần đến thực nghiệm, như trong các trường hợp tháp chêm, thiết bị phản ứng dạng ống.

Ví dụ 6.1: Số liệu cho ở bảng 6.1 trình bày kết quả đáp ứng của tín hiệu xung cho một bình làm thiết bị phản ứng. Tính $E(t)$ và E , sau đó vẽ hàm phân phối E .

Bảng 6.1

Thời gian t , ph	Nồng độ chất chỉ thị, g/lít	Thời gian t , ph	Nồng độ chất chỉ thị, g/lít
0	0	20	4
5	3	25	2
10	5	30	1
15	5	35	0

Giải: Diện tích bên dưới đường cong nồng độ theo thời gian

$$Q = \Sigma C \Delta t = (3+5+5+4+2+1)5 = 100 \text{ g.ph/l}$$

cho ta tổng lượng chất chỉ thị cho vào dòng nhập liệu vào bình dưới dạng tín hiệu xung. Để tìm $E(t)$ diện tích này phải bằng một, như vậy các giá trị nồng độ đọc được phải chia cho $\Sigma C \Delta t$, ta được:

$$E(t) = \frac{C}{\Sigma C \Delta t}, \quad \text{hay} \quad E(t) = C(t) = \frac{1}{t} \frac{C}{C_0} = \frac{C}{\Sigma C \Delta t} = \frac{C}{Q}$$

Ta có kết quả sau:

t, ph	0	5	10	15	20	25	30
$E(t) = \frac{C}{Q}, \text{ ph}^{-1}$	0	0,03	0,05	0,05	0,04	0,02	0,01

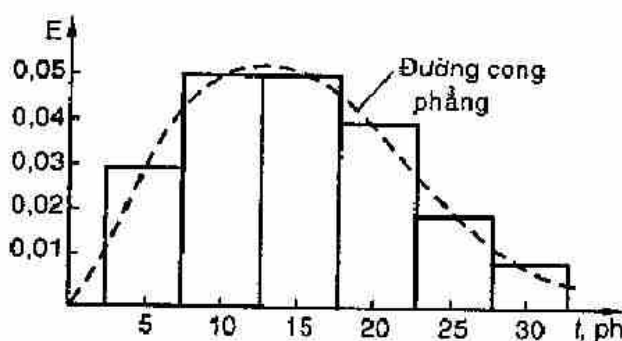
Để nhận được E , đổi t thành $\bar{t} = \frac{\Sigma t C}{\Sigma C}$, từ bảng 6.1 ta có:

$$\bar{t} = \frac{(5 \times 3) + (10 \times 5) + \dots + (1 \times 30)}{3+5+5+4+2+1} = \frac{300}{20} = 15 \text{ ph}$$

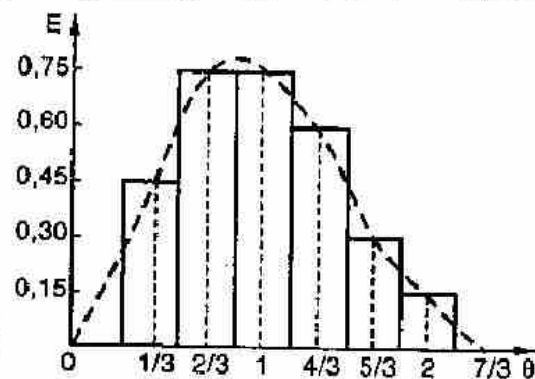
$$\text{Như vậy: } \theta = \frac{t}{\bar{t}} = \frac{t}{15}, \quad \text{và} \quad E = \bar{t} E(t) = 15 E(t) = \frac{15C}{\Sigma C \Delta t}$$

Kết quả nhận được là:

θ	0	1/3	2/3	1	4/3	5/3	2
E	0	0,45	0,75	0,75	0,60	0,30	0,15



Hình 6.8: Đường biểu diễn E theo t cho ví dụ 6.1



Hình 6.9: Đường biểu diễn E theo θ cho ví dụ 6.1

Hình 6.8 và 6.9 trình bày các kết quả tính.

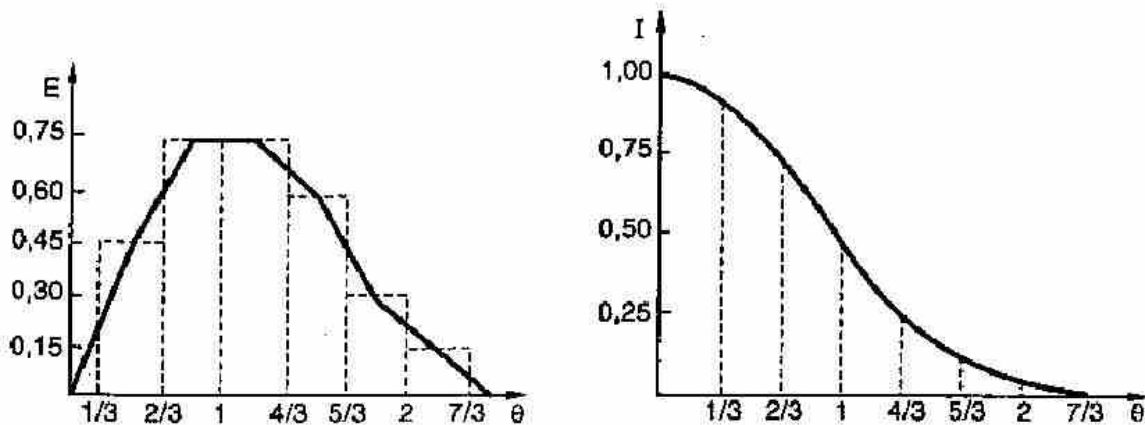
Ví dụ 6.2: Lập bảng và vẽ hàm phân phối I cho thí nghiệm trong ví dụ 6.1.

Giải: Ta có:
$$I = 1 - \int_0^{\infty} E d\theta = 1 - \Sigma E \Delta \theta$$

Kết quả trình bày trong bảng 6.2 và hình 6.10.

Bảng 6.2: Kết quả tính hàm phân phối I

i	θ_i	E_i	$E_i \Delta \theta = \frac{E_i + E_{i-1}}{2} (\theta_i - \theta_{i-1})$	$\Sigma E \Delta \theta$	$I = 1 - \Sigma E \Delta \theta$
0	0	0	0	0	1
1	1/3	0,45	$\frac{0,45+0}{2} \times \frac{1}{3} = 0,075$	0,075	0,925
2	2/3	0,75	$\frac{0,75+0,45}{2} \times \frac{1}{3} = 0,200$	0,275	0,725
3	1	0,75	$\frac{0,75+0,75}{2} \times \frac{1}{3} = 0,250$	0,525	0,475
4	4/3	0,60	$\frac{0,60+0,75}{2} \times \frac{1}{3} = 0,225$	0,750	0,250
5	5/3	0,30	$\frac{0,30+0,60}{2} \times \frac{1}{3} = 0,150$	0,900	0,100
6	2	0,15	$\frac{0,15+0,30}{2} \times \frac{1}{3} = 0,075$	0,975	0,025
7	7/3	0	$\frac{0+0,15}{2} \times \frac{1}{3} = 0,025$	1,000	0



Hình 6.10: Ví dụ 6.2

6.5 XÁC ĐỊNH ĐỘ CHUYỂN HÓA TRỰC TIẾP TỪ THỰC NGHIỆM

1- Quá trình tuyến tính

Các mô hình dòng chảy khác nhau có thể cho cùng đường cong đáp ứng của chất chỉ thị, tuy nhiên với các quá trình tuyến tính, các mô hình này đều cho cùng độ chuyển hóa. Xét một tác chất A trong dòng ra khỏi bình phản ứng, cân bằng vật chất cho:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Nồng độ trung} \\ \text{bình của tác chất} \\ \text{chưa phản ứng} \\ \text{trong dòng ra} \end{array} \right\} = \sum_{\substack{\text{Tất cả phân} \\ \text{tổ trong} \\ \text{dòng ra}}} \left\{ \begin{array}{l} \text{Nồng độ của tác} \\ \text{chất trong phân} \\ \text{tổ có thời gian} \\ \text{giữa } t \text{ và } t + dt \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Phản dòng ra} \\ \text{gồm các phân tử} \\ \text{có thời gian giữa} \\ t \text{ và } t + dt \end{array} \right\}$$

$$\text{hay} \quad \bar{C}_A = \int_{t=0}^{t=\infty} C_A E(t) dt \quad (6.9)$$

Với phản ứng bậc 1 có $-r_A = kC_A$ và có khối lượng riêng không đổi.

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt \quad \text{hay} \quad C_A = C_{A0} e^{-kt}$$

phương trình (6.9) trở thành

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \int_0^{\infty} e^{-kt} E(t) dt \quad (6.10)$$

Với phản ứng có dạng tổng quát của phương trình vận tốc tuyến tính (thuận nghịch) $(-r_A) = k_1(C_A - k_2)$; $k_2 > 0$ và khối lượng riêng không đổi.

$$\ln \frac{C_A - k_2}{C_{A0} - k_2} = -k_1 t \quad \text{hay} \quad C_A = e^{-k_1 t} (C_{A0} - k_2) + k_2 \quad (6.11)$$

thay (6.11) vào (6.9) ta được:

$$\bar{C}_A = \int_0^{\infty} [e^{-k_1 t} (C_{A0} - k_2) + k_2] E(t) dt \quad (6.12)$$

Vì $E(t)$ được suy ra từ các đường cong F, C xác định bằng thực nghiệm, nếu biết vận tốc tuyến tính của phản ứng đang xét, ta có thể xác định độ chuyển hóa đạt được trong bình phản ứng thực.

2- Quá trình phi tuyến

Với các phản ứng có phương trình vận tốc phi tuyến theo nồng độ thì độ chuyển hóa không thể xác định chỉ bằng số liệu kích thích - đáp ứng. Với (6.9), ta có thể tính một trong hai giới hạn trên hoặc dưới của độ chuyển hóa qua một hệ cho trước. Từ Chương 4 ta thấy rằng, với lưu chất chảy qua hệ bình phản ứng cho trước như thế nào để nồng độ tác chất càng lớn càng tốt, độ chuyển hóa sẽ cực đại cho các bậc phản ứng lớn hơn một và độ chuyển hóa sẽ cực tiểu cho các bậc phản ứng nhỏ hơn một, ngoại trừ bậc không. Vì (6.9) giả sử không có khuấy trộn giữa các phân tử lưu chất, với nồng độ tác chất cao nhất có thể được, (6.9) sẽ cho giới hạn trên của độ chuyển hóa

cho các phản ứng có bậc lớn hơn một và giới hạn dưới của độ chuyển hóa cho các phản ứng có bậc nhỏ hơn một.

Ví dụ 6.3: Bình phản ứng trong ví dụ 6.1 được dùng để thực hiện phản ứng phân hủy pha lỏng có phương trình vận tốc:

$$-r_A = kC_A \quad \text{với } k = 0,307 \text{ ph}^{-1}$$

Tìm tỉ lệ tác chất không chuyển hóa trong dòng ra khỏi bình phản ứng thực và so sánh với tỉ lệ tác chất không chuyển hóa trong thiết bị phản ứng dạng ống có cùng thể tích. Thời gian thể tích cho cả hai bình như trong ví dụ 6.1

Giải: Với khối lượng riêng của hỗn hợp không đổi, từ ví dụ 6.1 ta có cho cả hai thiết bị: $\tau = \bar{t} = 15 \text{ ph}$.

Với thiết bị phản ứng dạng ống có $\varepsilon_A = 0$:

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{-1}{k} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

hay:
$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k\tau} = e^{-0,307 \times 15} = e^{-4,6} = 0,01$$

Vậy tỉ lệ tác chất chưa chuyển hóa trong thiết bị phản ứng dạng ống là 1,0%. Với bình phản ứng thực tỉ lệ tác chất chưa chuyển hóa được xác định bởi (6.10) và được trình bày trong bảng 6.3.

Bảng 6.3: Kết quả tính cho ví dụ 6.3

t	$E(t)$	kt	e^{-kt}	$e^{-kt} \cdot E(t) \cdot \Delta t$
5	0,03	1,53	0,2154	$0,2154 \times 0,03 \times 5 = 0,0323$
10	0,05	3,07	0,0464	0,0116
15	0,05	4,60	0,0100	0,0025
20	0,04	6,14	0,0021	0,0004
25	0,02	7,68	0,0005	0,0001
30	0,01	9,21	0,0001	0
				0,0469

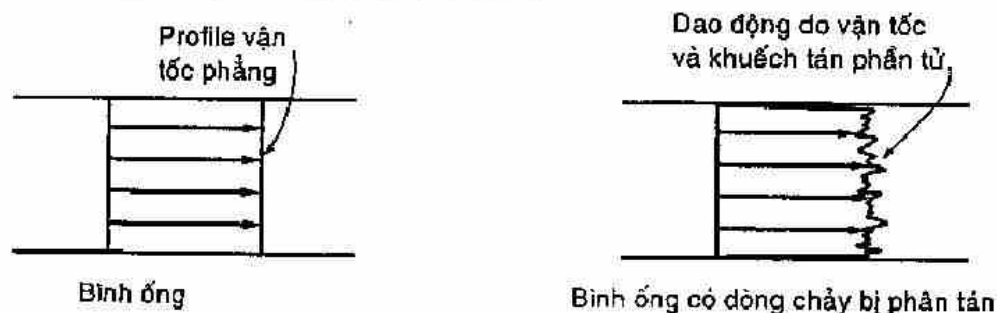
Như vậy tỉ lệ tác chất chưa chuyển hóa trong thiết bị phản ứng thực là 4,7%. Từ bảng 6.3 cho thấy tỉ lệ tác chất chưa chuyển hóa chủ yếu ở trong phần đầu của đường cong $E(t)$. Điều này cho thấy sự chảy tắt có ảnh hưởng quan trọng làm giảm độ chuyển hóa.

6.6 MÔ HÌNH CHO DÒNG CHẢY THỰC

Có nhiều mô hình được sử dụng để mô tả đặc trưng dòng chảy thực trong thiết bị. Mô hình phân tán cho thấy sự tương tự giữa quá trình khuấy trộn trong dòng chảy thực và quá trình khuếch tán. Một mô hình khác mô tả hệ nhiều bình khuấy mắc nối tiếp. Các mô hình này cùng với mô hình tầng lưu hóa được dùng để giải thích các sai số trong các hệ thực tế.

6.6.1 Mô hình phân tán

Xét dòng chảy trong thiết bị dạng ống và tại đầu dòng chảy có một mức độ khuấy trộn nhất định mà độ lớn của nó độc lập với vị trí trong bình. Điều kiện này hàm ý là không có vùng tù, dòng chảy tắt, hoặc vượt dòng ở trong bình. Mô hình này được gọi là mô hình phân tán cho dòng chảy trong ống (H.6.11).



Hình 6.11: Biểu diễn mô hình phân tán

Sự biến đổi cường độ khuấy trộn hoặc chảy rối sẽ cho thấy mô hình này nằm giữa hai cực: bình ống và bình khuấy. Do đó, thể tích của bình phản ứng theo mô hình này sẽ nằm giữa hai giá trị được tính cho bình ống và bình khuấy.

Vì quá trình khuấy trộn liên quan đến sự phân phối lại vật chất do các vòng xoáy, và có tính lặp lại trên toàn bộ dòng chảy, hiện tượng này có tính thống kê và xem như tương tự với khuếch tán phân tử. Phương trình vi phân cho khuếch tán phân tử theo phương x được biểu diễn bởi định luật Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

trong đó D^* là hệ số khuếch tán phân tử, là thông số duy nhất đặc trưng cho quá trình.

Tương tự, có thể xem sự khuấy trộn theo phương x được mô tả bằng biểu thức:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6.13)$$

trong đó D^* được gọi là hệ số phân tán theo phương trục.

Cách gọi này là để phân biệt với sự khuấy trộn theo phương bán kính không được quan tâm ở đây. Độ lớn của hai đại lượng này rất khác nhau. Ví dụ, với dòng chảy trong ống, khuấy trộn theo phương trục chủ yếu do gradient vận tốc trong khi khuấy trộn theo phương bán kính chủ yếu do khuếch tán phân tử. Với dạng vô thứ nguyên trong đó $z = x/L$ và $\theta = t/\bar{t} = tu/L$. Phương trình vi phân cơ bản biểu diễn mô hình phân tán là:

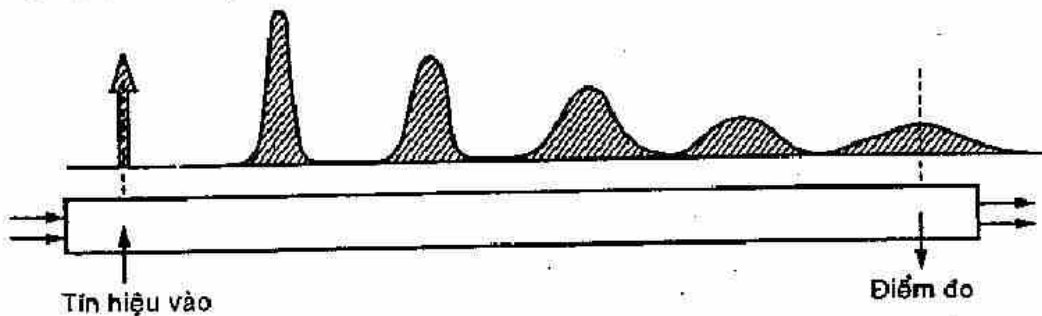
$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL}\right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (6.14)$$

trong đó nhóm số vô thứ nguyên (D/uL) được gọi là số phân tán, là thông số dùng để đo mức độ phân tán theo phương trục. Như vậy:

$\frac{D}{uL} \rightarrow 0$ phân tán không đáng kể, như vậy dòng chảy ống.

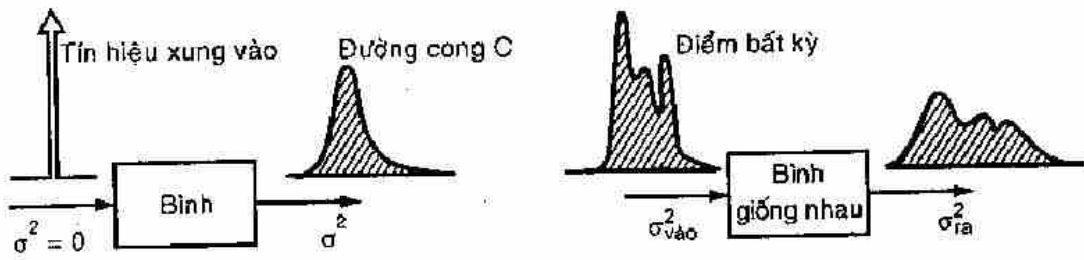
$\frac{D}{uL} \rightarrow \infty$ phân tán hoàn toàn, như vậy dòng khuấy trộn.

1- Mô hình phân tán cho mức độ phân tán nhỏ



Hình 6.12: Mô hình phân tán tiên đoán sự phân bố tín hiệu xung tại thời điểm bất kỳ

Nếu ta tác động một tín hiệu xung lý tưởng tại đầu vào, mô hình phân tán được biểu diễn như trên hình 6.12. Nếu mức độ phân tán nhỏ (D/uL nhỏ) thì đường cong biểu diễn nồng độ chất chỉ thị sẽ không thay đổi đáng kể khi đi qua điểm đo (trong suốt thời gian được đo). Trong trường hợp này lời giải cho (6.14) sẽ cho đường cong C đối xứng.

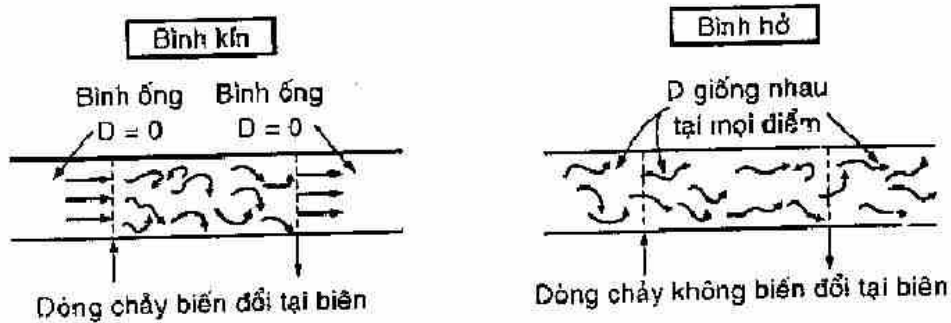


Hình 6.14: Độ tăng phương sai giống nhau cho hai trường hợp hay $\sigma^2 = \sigma_{ra}^2 - \sigma_{vao}^2 = \Delta\sigma^2$

(i) **Bình kín:** Hình 6.14 trình bày đường cong C cho bình kín được tính bằng phương pháp số học. Giá trị D/uL càng tăng, đường cong càng nghiêng. Trung bình và phương sai của họ đường cong này là:

$$\bar{\theta}_c = \frac{\bar{t}_c}{t} = 1 \quad (6.18)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t^2} = 2 \frac{D}{uL} - 2 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 (1 - e^{-uL/D}) \quad (6.19)$$



Hình 6.15: Hai trong số các loại điều kiện biên cho dòng chảy

(ii) **Bình hở:** Đây là trường hợp duy nhất đường cong C có thể rút ra bằng giải tích như sau:

$$C_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta(Du/L)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta^2)}{4\theta(Du/L)}\right] \quad (6.20)$$

với trung bình và phương sai (H.6.12)

$$\bar{\theta}_c = \frac{\bar{t}_c}{t} = 1 + 2 \frac{D}{uL} \quad (6.21)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t^2} = 2 \frac{D}{uL} + 8 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 \quad (6.22)$$

và
$$\Delta\sigma_{\theta}^2 = \frac{\Delta\sigma^2}{t^2} = \frac{\sigma_{ra}^2 - \sigma_{vao}^2}{t^2} = 2 \frac{D}{uL} \quad (6.23)$$

Ví dụ 6.3: Giả sử bình kín cho ví dụ 6.1 được biểu diễn theo mô hình phân tán, tính số phân tán D/uL cho bình.

Giải: Vì đường cong C cho bình này là rộng và không đối xứng do đó ta có thể đoán là sự phân tán trong bình là lớn nên không dùng được (H.6.13). Phương sai của phân bố liên tục đo trong các khoảng cách bằng nhau được tính theo phương trình sau:

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \bar{t}^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \left[\frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i} \right]^2$$

Dùng số liệu trong ví dụ 6.1

$$\sum C_i = 3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1 = 20$$

$$\sum t_i C_i = (5 \times 3) + (10 \times 5) + \dots + (30 \times 1) = 300 \text{ ph}$$

$$\sum t_i^2 C_i = (25 \times 3) + (100 \times 5) + \dots + (900 \times 1) = 5450 \text{ ph}^2$$

Do đó
$$\sigma^2 = \frac{5450}{20} - \left(\frac{300}{20} \right)^2 = 47,5 \text{ ph}^2$$

và
$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{47,5}{(15)^2} = 0,211$$

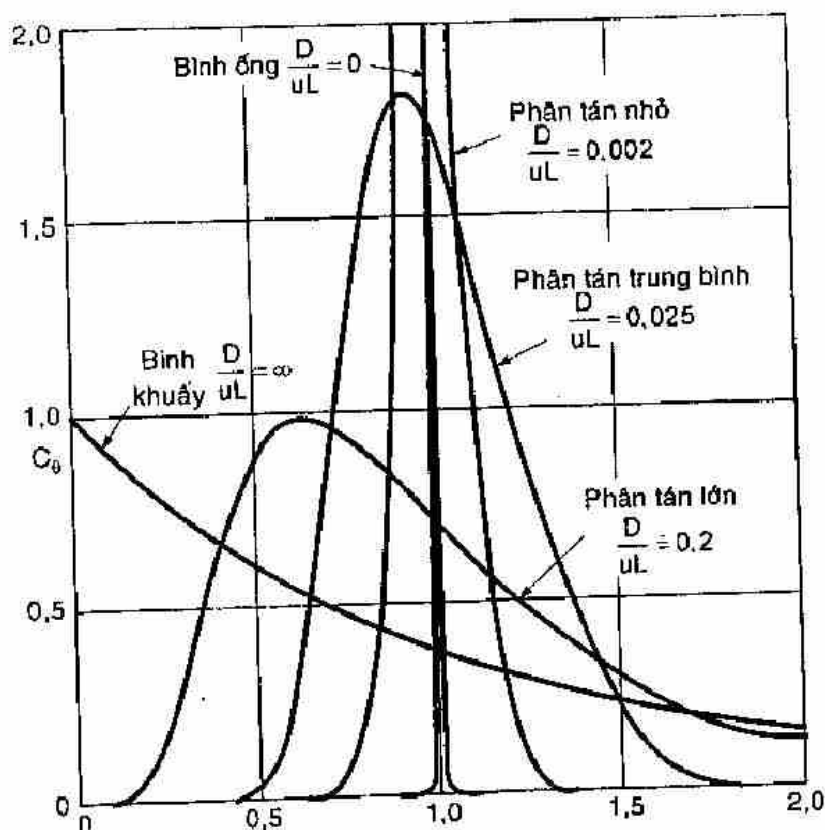
Với bình kín (6.19) liên hệ phương sai với D/uL . Vậy:

$$\sigma_{\theta}^2 = 0,211 = 2 \frac{D}{uL} - 2 \left(\frac{D}{uL} \right) (1 - e^{-uL/D})$$

Bằng đồ dẫn ta xác định được $D/uL = 0,120$. Kết quả này vượt quá xa giới hạn cho phép sử dụng phân bố Gauss.

3- Khảo sát thực nghiệm cường độ khuấy trộn

Thực nghiệm cho thấy mô hình phân tán biểu diễn tốt cho dòng chảy trong tầng chìm cũng như dòng chảy rối trong ống. Trong trường hợp này cường độ phân tán được xác định bởi D/ud liên hệ các tính chất của hệ (H.6.17 và H.6.19). Tuy nhiên mô hình này chỉ biểu diễn dòng chảy trong ống với ống đủ dài để đạt đến sự đồng nhất của tín hiệu xung trên một tiết diện. Với chất lỏng ống phải dài hơn, kết quả trên hình 6.18. Chú ý là khuếch tán phân tử ảnh hưởng mạnh lên tốc độ phân tán trong chảy dòng. Với lưu lượng thấp dễ tạo nên sự phân tán, với lưu lượng lớn hơn sẽ có hiệu ứng ngược lại.

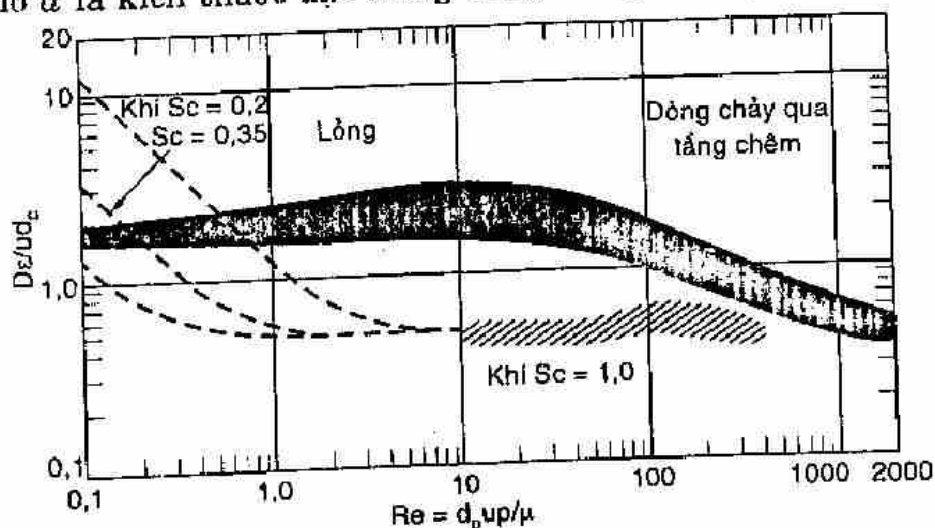


Hình 6.16: Đường cong C trong bình kín cho những mức độ khuấy trộn khác nhau theo mô hình phân tán

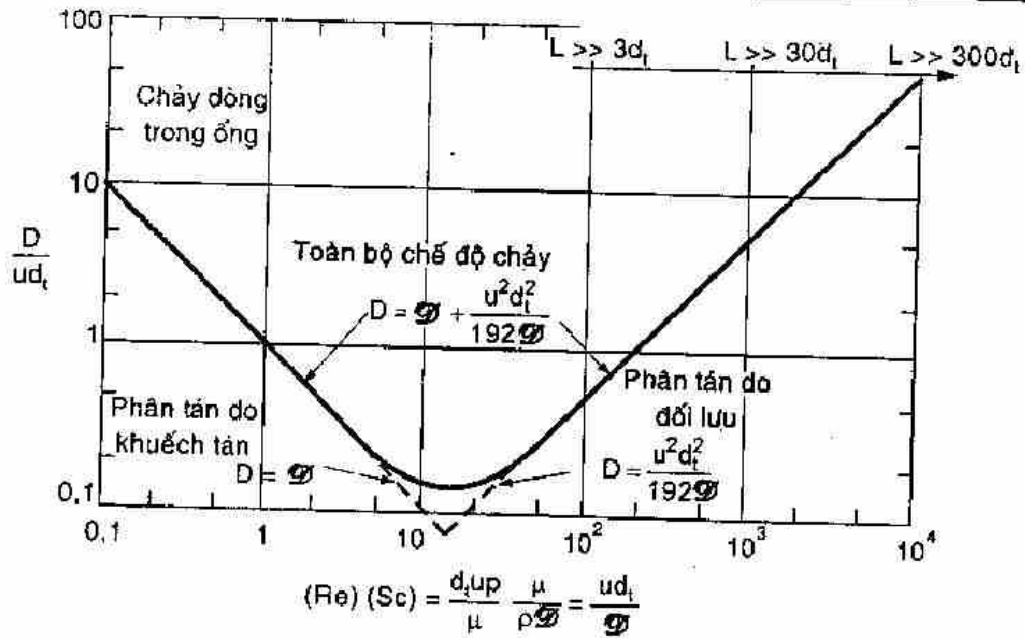
Số phân tán cho bình phản ứng sẽ là tích số của cường độ phân tán được xác định từ đồ thị với hệ số hình dạng của bình phản ứng.

$$\frac{D}{uL} = (\text{cường độ phân tán}) \times (\text{hệ số hình học}) = \left(\frac{D}{ud}\right)\left(\frac{d}{L}\right)$$

trong đó d là kích thước đặc trưng dùng trong đồ thị.



Hình 6.17: Kết quả thực nghiệm sự phân tán của lưu chất trong dòng chảy qua tháp chêm với vận tốc trung bình u theo phương trục



Hình 6.18: Dòng chảy trong ống với mô hình phân tán cho chất lỏng

4- Phản ứng hóa học và phân tán

Ở đây ta sẽ xét ảnh hưởng của số phân tán D/uL lên độ chuyển hóa trong thiết bị phản ứng. Xét một thiết bị phản ứng ổn định có chiều dài L qua đó lưu chất chuyển động với vận tốc không đổi u và vật liệu bị khuấy trộn theo phương trục với hệ số phân tán D . Xét phản ứng bậc n dạng:



Theo hình 6.18 cân bằng vật chất cho tác chất là:

$$\text{Vào} = R_a + \text{Tiêu thụ do phản ứng} + \text{Tích tụ}$$

với cấu tử A

$$(\text{Vào} - R_a)_{\text{dòng}} + (\text{Vào} - R_a)_{\text{phân tán theo trục}} + \text{Tiêu thụ do phản ứng} + \text{Tích tụ} = 0 \quad (6.24)$$

Mỗi số hạng (molA/thời gian) được biểu diễn như sau:

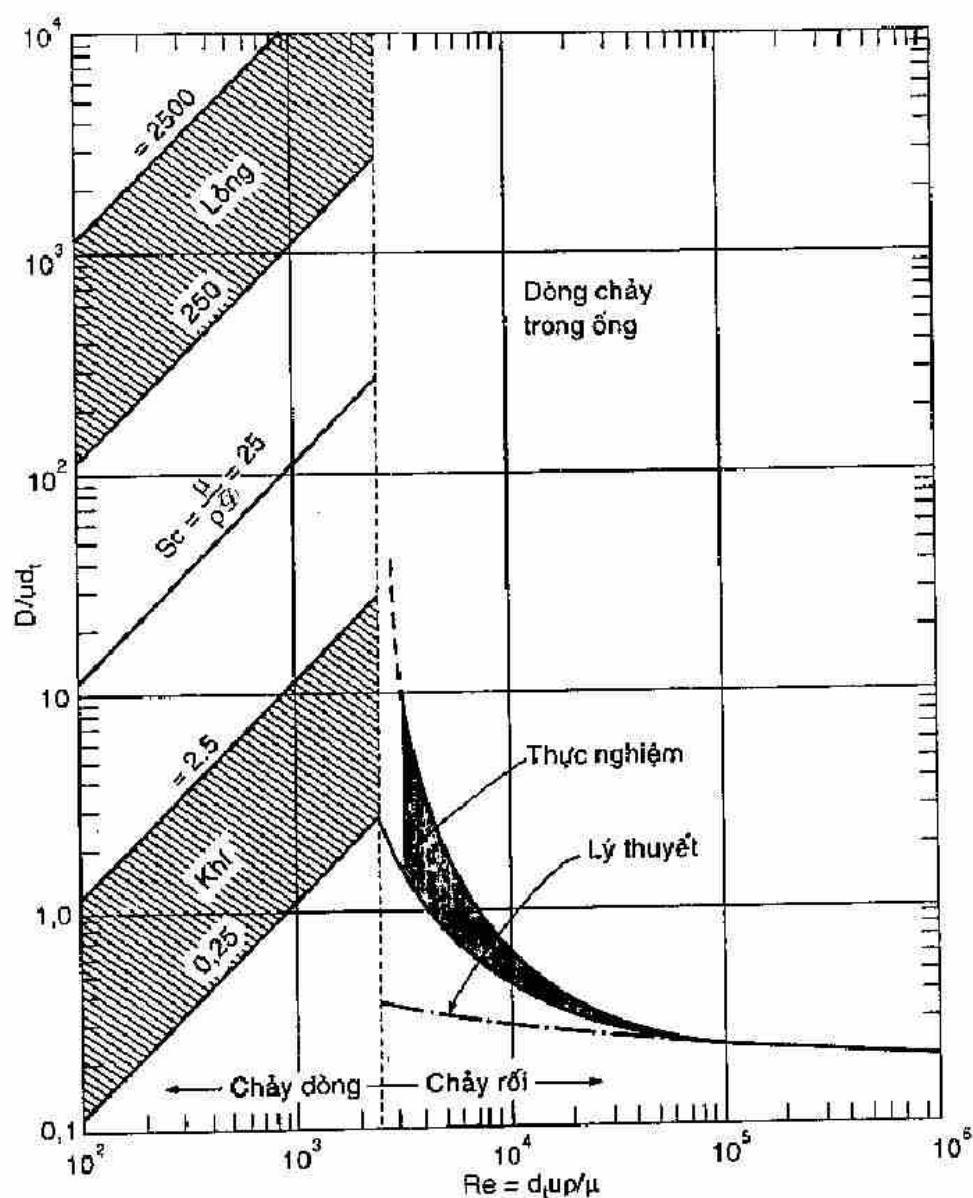
$$\begin{aligned} \text{Vào theo dòng} &= (\text{molA/thể tích}) (\text{lưu lượng}) \\ &= (\text{molA/thể tích}) (\text{vận tốc lưu chất}) (\text{tiết diện}) \\ &= C_{A,l} \cdot u \cdot S \end{aligned}$$

$$R_a \text{ theo dòng} = C_{A,l+\Delta l} \cdot u \cdot S$$

$$\text{Vào do phân tán theo trục} = \frac{dN_A}{dt} = -(DS \frac{dC_A}{dl})_l$$

$$R_a \text{ do phân tán theo trục} = \frac{dN_A}{dt} = -(DS \frac{dC_A}{dl})_{l+\Delta l}$$

$$\text{Tiêu thụ do phản ứng} = (-r_A)V = (-r_A)S \cdot \Delta l$$



Hình 6.19: Biểu thức biểu diễn sự phân tán của lưu chất chảy trong ống

Để ý là, sự khác biệt giữa phương trình cân bằng vật chất ở đây với phương trình cân bằng vật chất trong Chương 3 là do hai số hạng phân tán.

Thay các biểu thức trên vào (6.24) và chia tất cả cho $S\Delta l$

$$u \frac{(C_{A,l+\Delta l} - C_{A,l})}{\Delta l} - D \frac{[(dC_A/dt)_{l+\Delta l} - (dC_A/dt)_l]}{\Delta l} + (-r_A) = 0$$

Giới hạn khi $\Delta l \rightarrow 0$, ta được:

$$u \frac{dC_A}{dl} - D \frac{d^2 C_A}{dl^2} + kC_A^n = 0 \quad (6.25a)$$

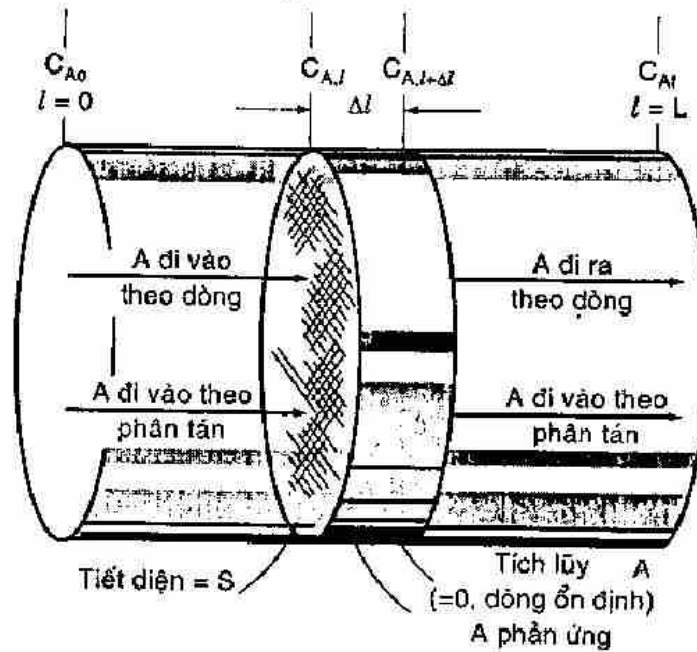
Với dạng không thứ nguyên $Z = l/L$ và $\tau = \bar{t} = L/u = V/v$ biểu thức trên trở thành:

$$\frac{D}{uL} \frac{d^2 C_A}{dZ^2} - \frac{dC_A}{dZ} - k\tau C_A^n = 0 \quad (6.25b)$$

hoặc theo độ chuyển hóa:

$$\frac{D}{uL} \frac{d^2 X_A}{dZ^2} - \frac{dX_A}{dZ} + k\tau C_{A_0}^{n-1} (1 - X_A)^n = 0 \quad (6.25c)$$

Các biểu thức cho thấy độ chuyển hóa của tác chất X_A trên đường đi qua thiết bị chịu chi phối bởi ba nhóm số không thứ nguyên: tốc độ phản ứng $k\tau C_{A_0}^{n-1}$; số phân tán D/uL và bậc phản ứng n .



Hình 6.20: Các biến số cho bình kín trong đó xảy ra phân tán và phản ứng

(i) **Phản ứng bậc 1:** Biểu thức (6.25) được giải là:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 - X_A = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2} \frac{uL}{D}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{2} \frac{uL}{D}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2} \frac{uL}{D}\right)} \quad (6.26)$$

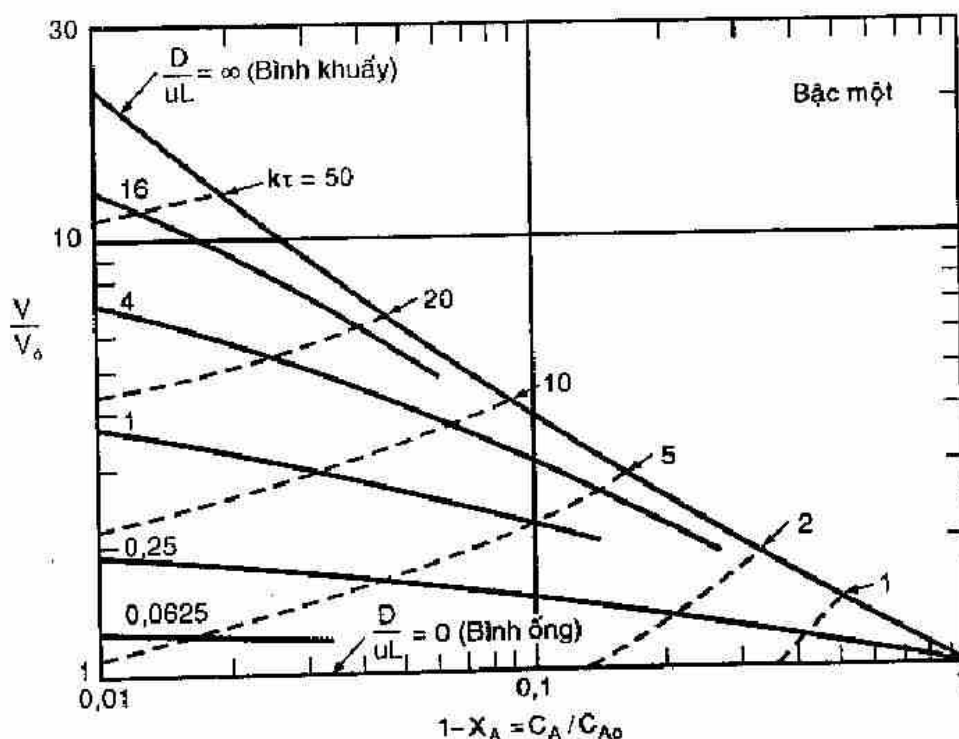
trong đó: $a = \sqrt{1 + 4k\tau(Du/L)}$

Hình 6.21 biểu diễn (6.26) dưới dạng đồ thị

Nếu sai số so với bình ống là nhỏ, D/uL nhỏ, đường cong E đạt đến dạng Gauss, (6.26) thu gọn còn:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \exp\left[-k\tau + (k\tau)^2 \frac{D}{uL}\right] \quad (6.27)$$

$$= \exp\left[-k\tau + \frac{k^2 \sigma^2}{2}\right] \quad (6.28)$$



Hình 6.21: So sánh giữa bình ống và bình phản ứng thực cho phản ứng bậc 1

Phương trình (6.27) cho ta so sánh tỉ số kích thước để đạt cùng độ chuyển hóa cho các bình phản ứng tương tự bình ống.

$$\frac{L}{L_u} = \frac{V}{V_u} = 1 + (k\tau) \frac{D}{uL} \text{ với cùng } C_{A,ra} \quad (6.29)$$

và tỉ số nồng độ dòng ra cho cùng cỡ bình:

$$\frac{C_A}{C_{A_u}} = 1 + (k\tau)^2 \frac{D}{uL} \text{ với cùng } V \quad (6.30)$$

(ii) *Phản ứng bậc n*: Hình 6.22 là lời giải bằng đồ thị của (6.25) cho phản ứng bậc 2 trong bình kín. Cách sử dụng tương tự như hình 6.21. Để ước lượng khả năng hoạt động của bình phản ứng cho các phản ứng có bậc khác một và hai ta có thể ngoại suy và nội suy giữa hình 6.21 và hình 6.22. Tóm lại, với sai lệch nhỏ so với bình ống và với động học bất kỳ.

$$C_A - C_{A\delta} = \frac{D}{uL} (-r_{A\delta}) \tau \ln \frac{(-r_A)_\delta}{(-r_A)_0} \quad (6.31)$$

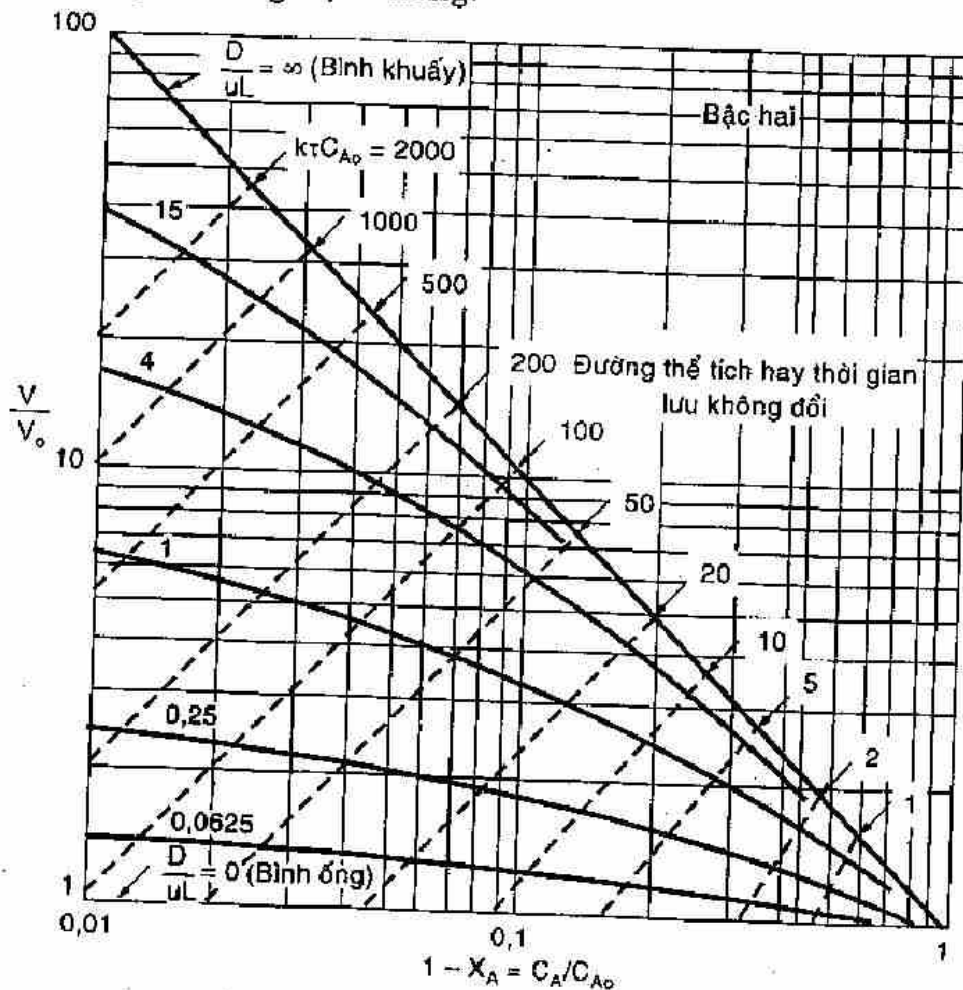
trong đó: $(-r_A)$ - tốc độ phản ứng tại đầu vào

$(-r_A)_\delta$ - tốc độ phản ứng tại đầu ra của bình ống có cùng τ và L với bình phản ứng thực.

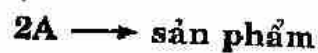
Với phản ứng bậc n , (6.31) thu gọn còn:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 + n \left(\frac{D}{uL} \right) (k C_{A_0}^{n-1} \tau) \ln \frac{C_{A_0}}{C_{A_u}} \quad (6.32)$$

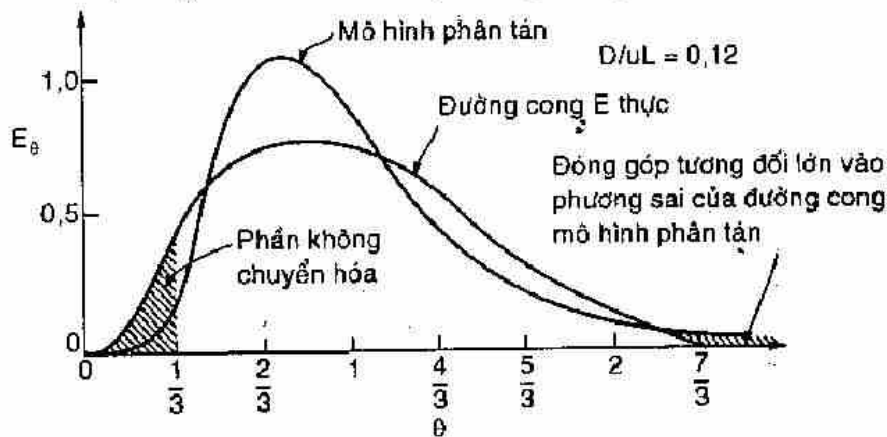
Chú ý, sự khuấy trộn không ảnh hưởng lên khả năng hoạt động của bình với phản ứng bậc không.



Hình 6.22: So sánh bình phản ứng thực và bình ống cho phản ứng bậc 2



Ví dụ 6.4: Sử dụng mô hình phân tán cho dòng chảy trong hình phản ứng. So sánh độ chuyển hóa tính được bằng hai phương pháp và bàn luận.



Hình 6.23: Ví dụ 6.4

Giải: Từ ví dụ 6.3 phương sai được xác định theo thực nghiệm

$$\frac{D}{uL} = 0,12$$

Độ chuyển hóa trong bình phản ứng thực được xác định từ hình 6.21. Di chuyển dọc theo đường $kt = 0,307 \times 15 = 4,6$ từ $C/C_o = 0,01$ đến $D/uL = 0,12$, ta xác định được tỉ lệ tác chất chưa chuyển hóa.

$$\frac{C}{C_o} = 0,035 \text{ hay } 3,5\%$$

Từ hình 6.23 cho thấy:

$$\left(\frac{C}{C_o}\right)_{\text{thực}} = 4,7\% > \left(\frac{C}{C_o}\right)_{\text{mô hình phân tán}} = 3,5\%$$

6.6.2 Mô hình bình khuấy mắc nối tiếp

Ngoài mô hình phân tán, mô hình bình khuấy mắc nối tiếp là một mô hình một thông số được sử dụng rộng rãi để biểu diễn dòng chảy thực. Ở đây ta xem như lưu chất chảy qua một loạt các bình khuấy lý tưởng bằng nhau mắc nối tiếp và một thông số của mô hình là số bình khuấy có trong hệ.

Với một bình ta có: $\bar{t}_1 E = e^{-t/\bar{t}_1}$, $N = 1$

với hai bình: $\bar{t}_1 R = \frac{t}{\bar{t}_1} e^{-t/\bar{t}_1}$, $N = 2$ (6.33)

và tương tự cho N bình mắc nối tiếp với các dạng phương trình khác nhau:

$$t_i E = \left(\frac{t}{t_i}\right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} e^{-t/t_i} \quad (6.34a)$$

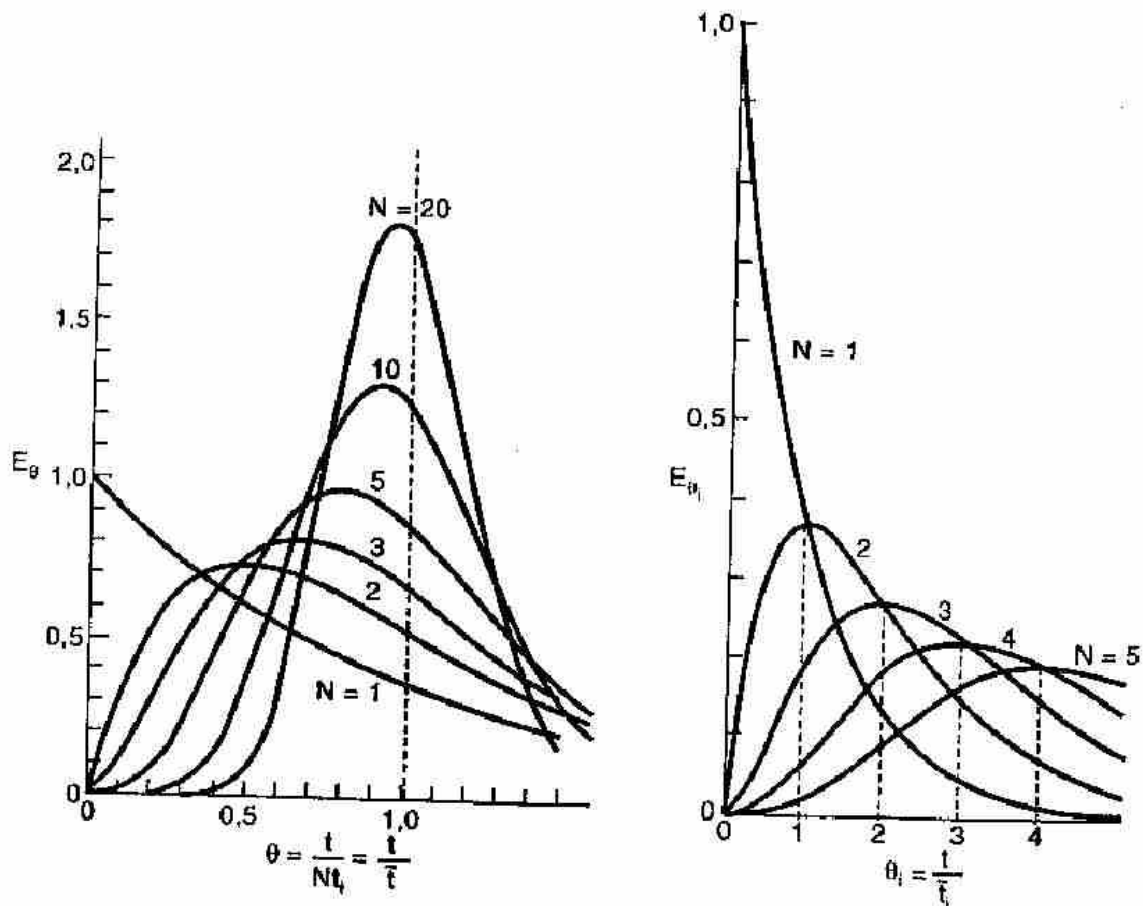
$$E_{\theta_i} = \bar{t}_i E = \frac{\theta_i^{N-1}}{(N-1)!} e^{-\theta_i} \quad (6.34b)$$

$$E_{\theta} = (N\bar{t}_i) E = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad (6.34c)$$

trong đó: $\bar{t}_i$ - thời gian lưu trung bình trong một bình

$\bar{t} = N\bar{t}_i$ - thời gian lưu trung bình trong hệ N bình

$$\theta_i = \frac{t}{\bar{t}_i} = \frac{Nt}{\bar{t}}; \quad \theta = \frac{t}{\bar{t}} = \frac{t}{N\bar{t}_i}$$



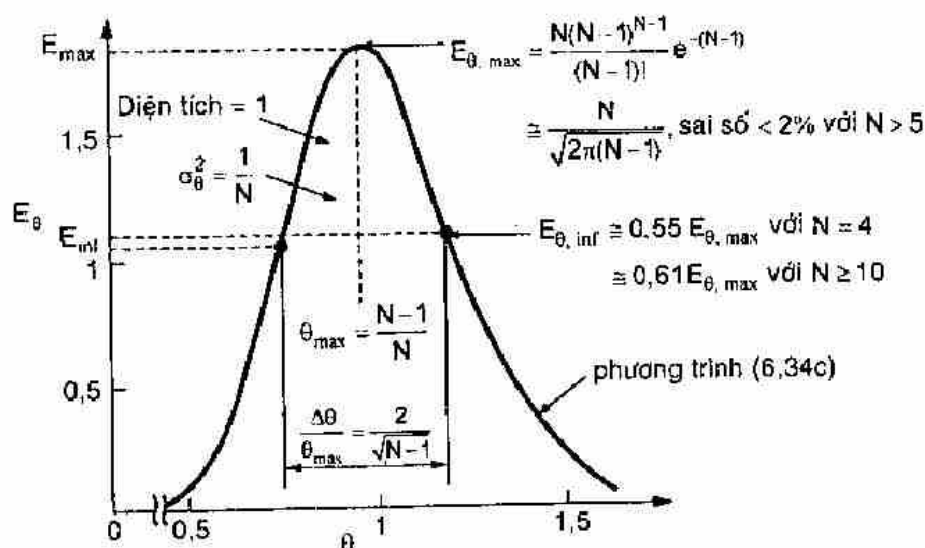
Hình 6.24: Đường cong phân bố thời gian lưu theo mô hình nhiều bình khuấy mức nối tiếp, phương trình (6.34)

Những đường cong này được trình bày trên hình 6.24, trung bình và phương sai xác định là:

$$\bar{t} = N\bar{t}_i; \quad \sigma^2 = N\bar{t}_i^2 = \frac{\bar{t}^2}{N} \quad (6.35a)$$

$$\bar{t}_{\theta_i} = N; \quad \sigma_{\theta_i}^2 = N \quad (6.35b)$$

$$\bar{t}_{\theta} = 1; \quad \sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} \quad (6.35c)$$



Hình 6.25: Tính chất của đường cong phân bố thời gian lưu cho mô hình nhiều bình khuấy mắc nối tiếp

Hình 6.25 cho thấy tính chất của các đường được dùng để ước lượng giá trị thông số. Như vậy N có thể ước tính từ cực đại, bề rộng của điểm uốn hay phương sai của đường cong C đo được.

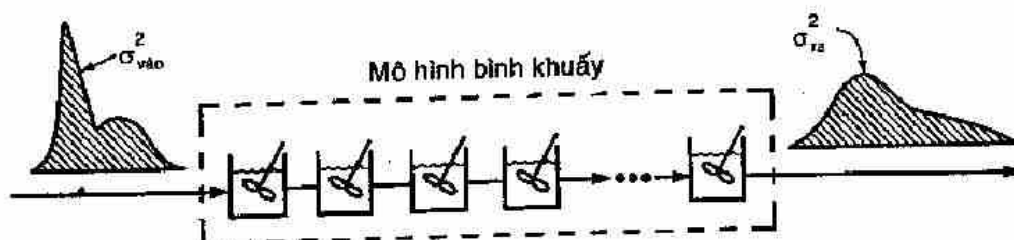
Với N lớn đường cong phân bố thời gian lưu trở nên đối xứng hơn và tiến đến đường cong chuẩn (H.6.13) và so sánh hai đường cong này cho ta liên hệ số bình mắc nối tiếp và mô hình phân tán.

Với mô hình này ta có thể áp dụng được tính chất cộng của phương sai:

$$\sigma_{N_1}^2 + \sigma_{N_2}^2 = \sigma_{N_1+N_2}^2 \quad (6.36)$$

Nếu ta đưa vào hệ N bình tín hiệu xung bất kỳ như H.6.24 thì từ (6.35):

$$\Delta\sigma = \sigma_{ra}^2 - \sigma_{vào}^2 = \frac{\bar{t}^2}{N} \quad (6.37)$$



Hình 6.26: Tín hiệu xung bất kỳ cho N bình khuấy mắc nối tiếp

1- Độ chuyển hóa cho N bình khuấy mắc nối tiếp

Trong Chương 4 đã so sánh độ chuyển hóa trong hệ bình khuấy mắc nối tiếp với bình ống. Với số bình N lớn như vậy sai lệch với bình ống nhỏ, biểu thức so sánh với phản ứng bậc 1 thu gọn còn:

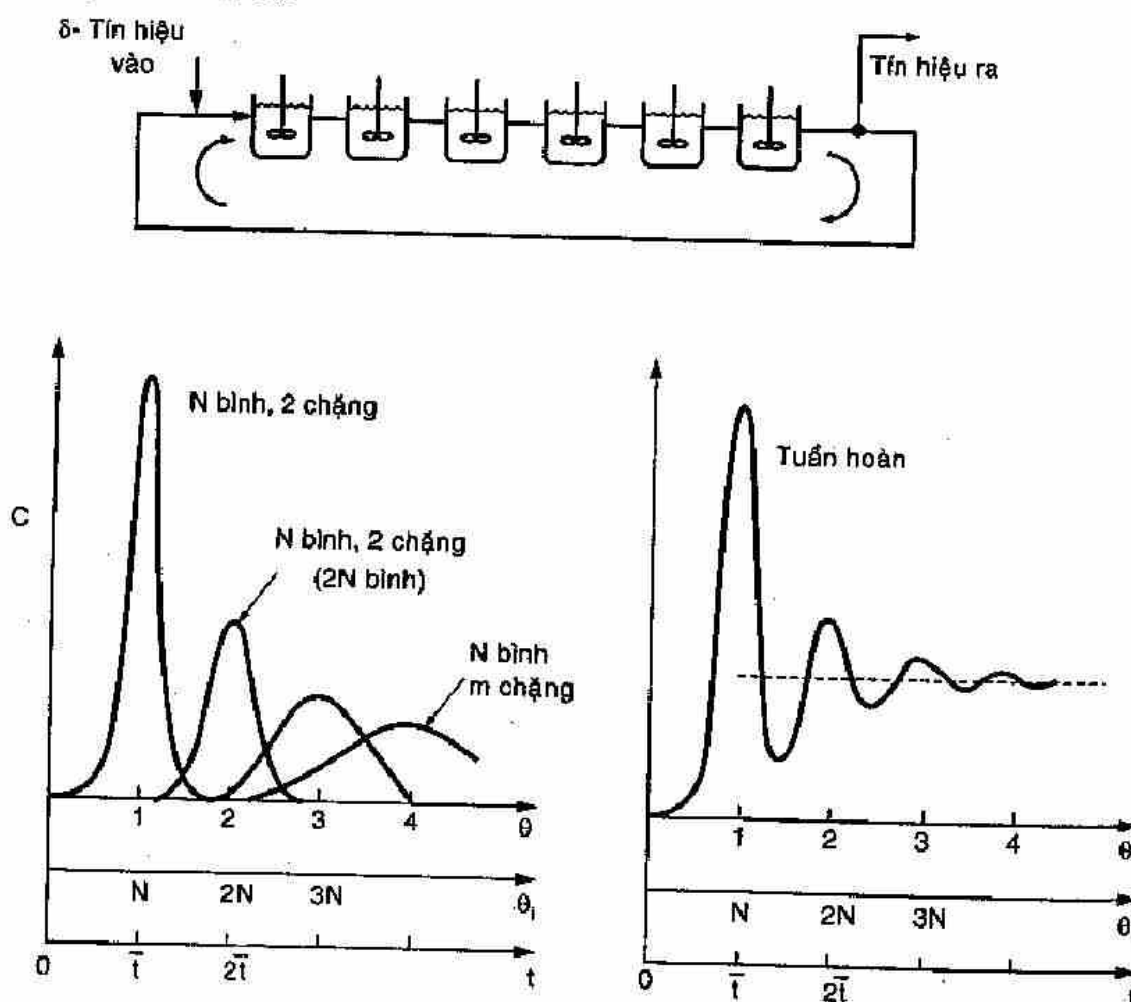
$$\frac{V_{N\text{bình}}}{V_{\text{ống}}} = 1 + \frac{k\tau}{N} \quad (6.38)$$

và

$$\frac{C_{A,N\text{bình}}}{C_{A,\text{ống}}} = 1 + \frac{(k\tau)^2}{N} \quad (6.39)$$

Do tính độc lập của các bình nên dễ dàng xác định đường cong C khi thêm hoặc bớt số bình, do đó mô hình này dùng để xử lý các hệ tuần hoàn kín và có dòng hoàn lưu.

(i) *Hệ tuần hoàn kín*: Nếu ta đưa một tín hiệu (vào hệ N bình khuấy như hình 6.27 và đo tín hiệu ra theo thời gian (tín hiệu qua N bình, $2N$ bình ...).



Hình 6.27: Tín hiệu xung trong hệ tuần hoàn

Để nhận được tín hiệu ra cho hệ ta cộng các kết quả đo của số lần tuần hoàn m theo (6.34):

$$\bar{t}_i C = e^{-t/\bar{t}_i} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(t/\bar{t}_i)^{mN-1}}{(mN-1)!} \quad (6.40a)$$

$$C_{\theta_i} = e^{-\theta_i} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\theta_i^{mN-1}}{(mN-1)!} \quad (6.40b)$$

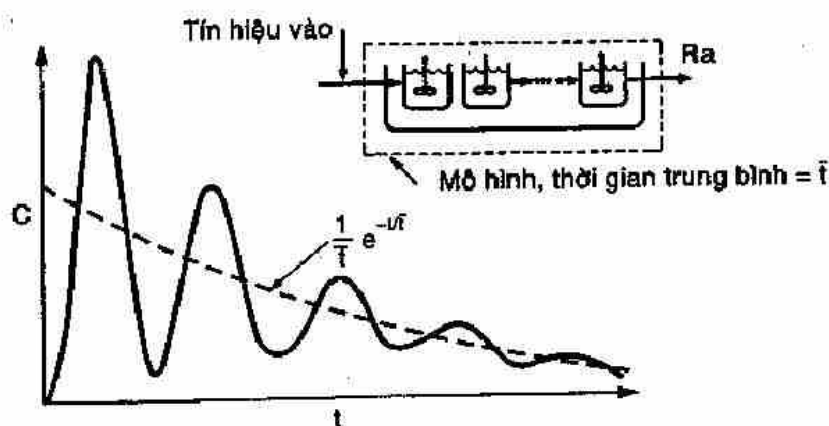
$$C_{\theta} = N e^{-N\theta} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(N\theta)^{mN-1}}{(mN-1)!} \quad (6.40c)$$

Hình 6.27 biểu diễn đường cong C cho hệ. Với hệ 5 bình, (6.40) là:

$$C_{\theta_i} = e^{-\theta_i} \left(\frac{\theta_i^4}{4!} + \frac{\theta_i^9}{9!} + \frac{\theta_i^{14}}{14!} + \dots \right)$$

trong đó các số hạng trong ngoặc biểu diễn lần đo lần lượt qua N , $2N$, $3N$ bình ...

(ii) *Hệ tuần hoàn một phần*: Với dòng tuần hoàn tương đối nhanh, hệ sẽ hoạt động gần với bình khuấy. Tín hiệu được biểu diễn trên hình 6.28.



Hình 6.28: Hệ tuần hoàn một phần

Ví dụ 6.5: Giải lại ví dụ 6.3 với mô hình hệ bình khuấy mắc nối tiếp. So sánh kết quả tính được tỉ lệ tác chất chưa chuyển hóa theo mô hình này với giá trị tính theo mô hình phân tán (3,5% từ ví dụ 6.4) và phương pháp trực tiếp (4,7% từ ví dụ 6.3)

Giải: Từ số liệu (ví dụ 6.3): $\sigma_{\theta}^2 = 0,211$ và $N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2}$ (6.35c)

Như vậy bình phản ứng thực có thể xem xét như tương đương với 4,76 bình khuấy lý tưởng bằng nhau mắc nối tiếp. Độ chuyển hóa có thể được xác định từ giản đồ Chương 4.

Vậy $kr = 0,307 \times 15 = 4,6$ và tỉ lệ tác chất chưa chuyển hóa là:

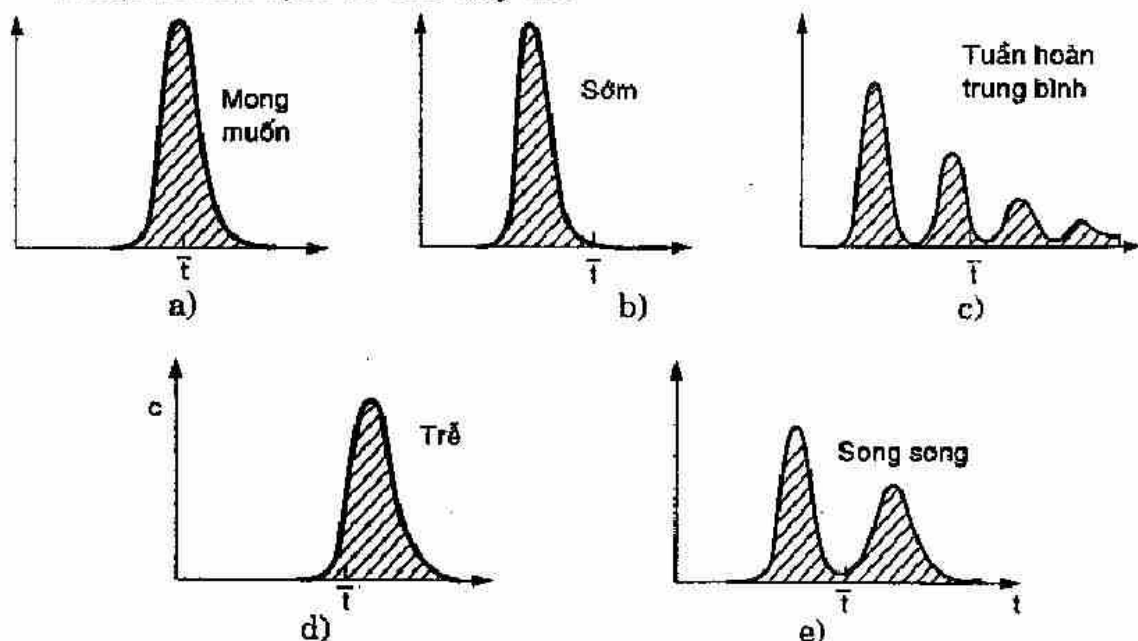
$$\frac{C}{C_0} = 0,04 = 4\%$$

Kết quả này thấp so với giá trị tính từ phương pháp trực tiếp là 4,7% vì khớp với mô hình có độ phân tán thấp (kết quả là 3,5% – ví dụ 6.4).

Sự khác biệt giữa các giá trị tính theo mô hình nhiều bình khuấy mắc nối tiếp và mô hình phân tán là do dạng của đường cong E và sai số khi đọc độ chuyển hóa trên hình 6.21.

6.6.3 Đánh giá hoạt động của bình phản ứng

Đường cong C thực nghiệm có thể giúp ta đánh giá hoạt động của bình phản ứng. Ví dụ nếu dòng chảy là dạng ống, hình 6.29 biểu diễn một số sai lệch có thể xảy ra.



Hình 6.29: Một số dạng sai số của bình ống.

Hình 6.29a đường cong C đúng vị trí và không quá rộng, do đó không có sai lệch.

Hình 6.29b cho tín hiệu sớm do đó có dòng chảy tắt và vùng tù trong thiết bị phản ứng.

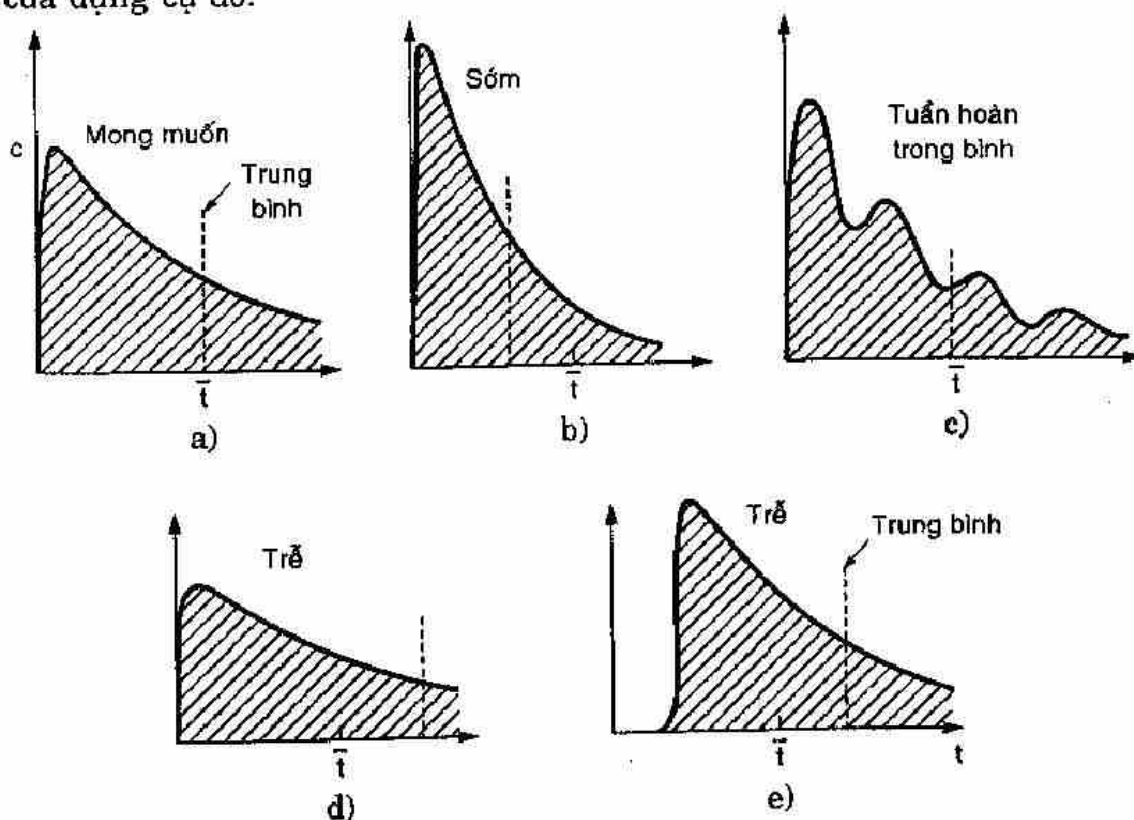
Hình 6.29c cho thấy có sự tuần hoàn trong thiết bị phản ứng với thiết bị phản ứng ngắn, rộng, lưu chất chảy chậm, ví dụ pha lỏng trong thiết bị phản ứng khí – lỏng.

Hình 6.29d cho thấy tín hiệu ra chậm hơn dự định, có ba khả năng xảy ra hiện tượng này: lưu lượng dòng được đo sai, do thể tích chất lỏng sai hoặc tín hiệu không thực sự là chất trơ nên bị hấp phụ và giữ lại trên bề mặt.

Hình 6.29e cho thấy lưu chất chia thành hai dòng chảy song song trong thiết bị.

Trong các trường hợp trên, để cải thiện khả năng hoạt động của thiết bị có thể lắp thêm bộ phận phân phối lại chất lỏng và/hay tắc chặn.

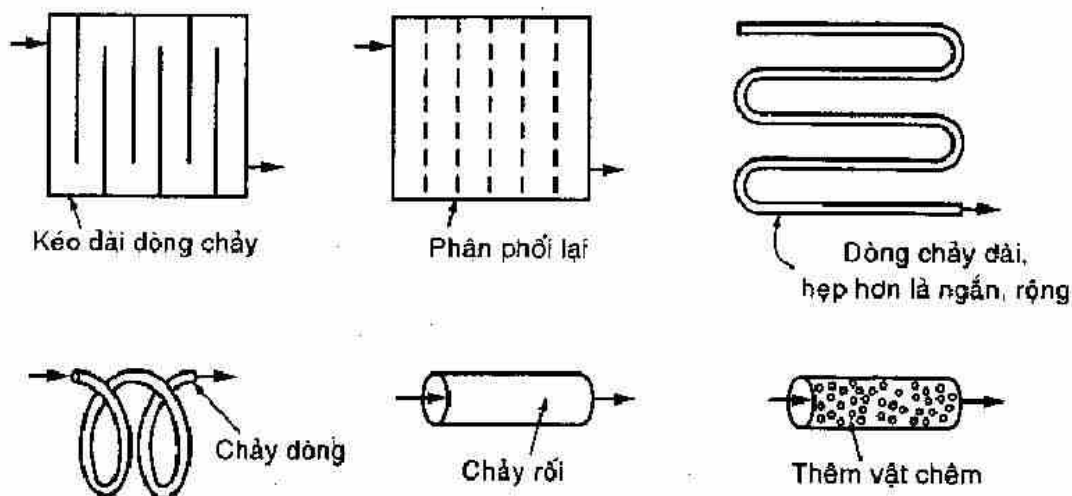
Nếu dòng chảy là dạng khuấy trộn, hình 6.30 cho thấy một số khả năng sai lệch có thể xảy ra. Bốn trường hợp đầu lần lượt là đúng vị trí, sớm, hoàn lưu và trễ. Cách giải thích tương tự như trường hợp bình ống. Hình 6.30e cho thấy có sự tăng thời gian có thể do tính trễ của dụng cụ đo.



Hình 6.30: Một số dạng sai số của bình khuấy

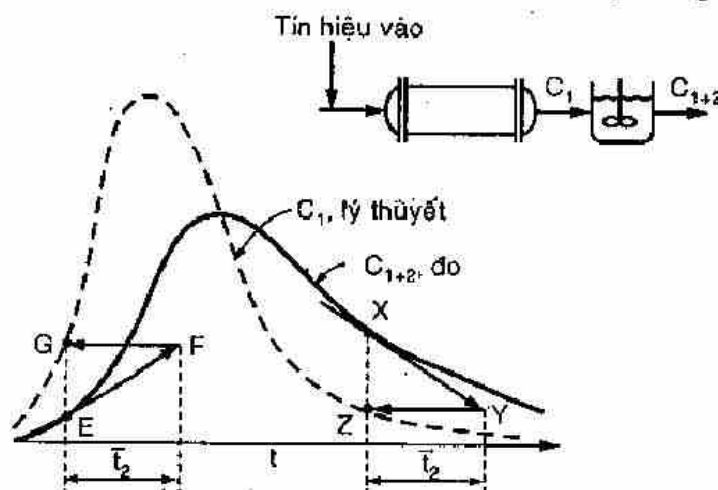
Trong các quá trình, dòng chảy thường được tạo cho gần đến lý tưởng càng tốt, thường là dạng ống. Điều này là khó khăn, đặc biệt

là dòng chảy chậm trong bình lớn. Hình 6.31 cho thấy một số phương pháp để tạo dòng chảy gần đạt đến dòng chảy ống trong thiết bị.



Hình 6.31: Các phương pháp cải thiện dòng chảy để đạt đến dạng ống

Ví dụ 6.6: Giả sử một tín hiệu ra đo được cho hệ gồm bình 1 được mắc nối tiếp với bình khuấy lý tưởng (bình 2) có kích thước đã biết hay $\bar{t}_2$. Nếu không sử dụng bình khuấy, tìm đường cong C cho bình 1.



Hình 6.32: Ví dụ 6.6

Giải: Dùng phương pháp giản đồ để giải bài toán trong trường hợp này.

Giả sử C_{1+2} trên hình 6.32 biểu diễn đường cong cho hai bình mắc nối tiếp. Cân bằng vật chất cho chất chỉ thị quanh bình khuấy lý tưởng.

$$\text{Vào} = R\alpha + \text{Tích lũy}$$

hay
$$vC_1 = vC_{1+2} + \frac{d(C_{1+2}V)}{dt}$$

hay
$$C_1 = C_{1+2} + \bar{t}_2 \frac{dC_{1+2}}{dt} \quad (A)$$

Lấy điểm E bất kỳ trên đường cong C_{1+2} , vẽ tiếp tuyến với đường cong và định điểm F và G sao cho, theo (A)

$$\begin{aligned} (\text{điểm } G) &= (\text{điểm } E) + (\bar{t}_2) (\text{hệ số góc tại } E) \\ &= (\text{điểm } E) + (GF) \left(\frac{EG}{GF} \right) = (\text{điểm } E) + (\text{khoảng cách } EG) \end{aligned}$$

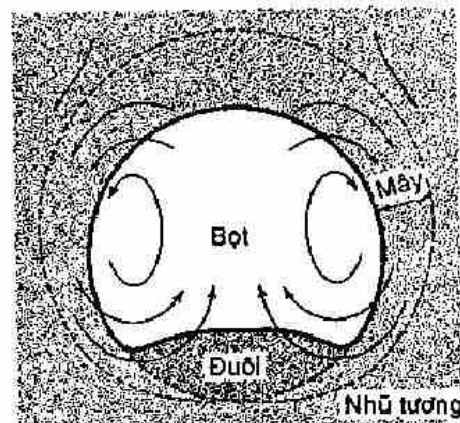
Vậy G là một điểm trên đường cong C_1 cần tìm.

Lập lại như trên để xác định các điểm khác (ví dụ X, Y, Z) và sau đó vẽ được đường cong C_1 (đường đứt đoạn).

6.6.4 Mô hình tầng lưu hóa

Dòng khí thổi từ dưới lên qua tầng hạt mịn, khi lưu lượng dòng khí đạt đến điểm các hạt rắn trở nên lơ lửng trong dòng khí, tầng được gọi là tầng lưu hóa và vận tốc dòng khí tại đầu vào khi đó được gọi là vận tốc lưu hóa tối thiểu u_{mf} . Với vận tốc biểu diễn của dòng khí tại đầu vào u_0 lớn hơn nhiều vận tốc tối thiểu tầng sẽ hoạt động mãnh liệt như chất lỏng đang sôi với chất rắn chuyển động mạnh và các bọt khí lớn nổi lên nhanh chóng qua tầng. Đầu tiên với vận tốc khí lớn hơn u_{mf} , dòng khí đã qua tầng dưới dạng các bọt, gọi là tầng lưu hóa sủi bọt. Trong các thiết bị phản ứng công nghiệp như phản ứng pha khí xúc tác rắn thường hoạt động dưới dạng tầng lưu hóa sủi bọt với vận tốc khí $u_0 = 5 \sim 30u_{mf}$, cá biệt có thể đến $250u_{mf}$.

Tính toán cho thấy độ chuyển hóa trong tầng sủi bọt có thể thay đổi từ bình ống đến bình khuấy và thiết kế khuếch đại trong trường hợp này rất khó khăn. Vì tầng lưu hóa có nhiều sai lệch lớn so với các mô hình tiếp xúc pha lý tưởng nên có nhiều mô hình được đề nghị để giải thích hiện tượng này. Ở đây ta dùng mô hình dòng khí động học để mô tả hiện tượng tầng sôi.



Hình 6.33: Mô hình tầng sôi của Davidson và Rowe

Có hai phát hiện đặc biệt quan trọng ở đây. Thứ nhất là của Davidson giải thích về dòng chuyển động trong vùng lân cận với bọt khí đang nổi lên trong tầng lưu hóa mãnh liệt.

1- Khí trong bọt tuần hoàn mạnh trong bọt giống như vòng khói và chỉ thẩm thấu ra một khoảng cách ngắn trong vùng nhũ tương. Vùng thẩm thấu này được gọi là vùng mây vì bao quanh bọt khí đang nổi lên.

2- Tất cả các đại lượng như vận tốc nổi lên, bề dày đám mây, tốc độ tuần hoàn là các hàm số đơn giản theo đường kính bọt khí.

Ở đây thực nghiệm cho thấy các bọt khí rất dễ kết tụ từ pha nhũ tương.

Phát hiện thứ hai của Rowe và Pattridge cho là mỗi bọt khí đều lôi cuốn theo đuôi khí chứa đầy hạt rắn.

Hai phát hiện trên làm cơ sở cho mô hình khí động học sử dụng kích thước bọt làm thông số và các đại lượng khác được biểu diễn theo kích thước bọt khí. Để khảo sát mô hình tầng sôi bọt ta có các giả sử sau.

1- Bọt khí có kích thước đồng nhất và phân phối đều trong tầng.

2- Dòng khí chuyển động trong vùng lân cận của bọt tuân theo mô hình Davidson.

3- Mỗi bọt khí lôi cuốn theo nó một đuôi chất rắn, tạo nên sự tuần hoàn của chất rắn trong tầng, đi lên phía sau bọt và đi xuống trong phần còn lại của pha nhũ tương.

4- Pha nhũ tương ở tại điều kiện lưu hóa tối thiểu; như vậy vận tốc tương đối giữa khí và rắn là không đổi.

Dựa trên các giả sử trên, cân bằng vật chất cho pha rắn và pha khí lần lượt là:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{chất rắn đi} \\ \text{lên trong bọt} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{chất rắn đi xuống} \\ \text{trong pha nhũ tương} \end{array} \right\} \quad (6.41)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{tổng lượng} \\ \text{khí} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{dòng khí đi} \\ \text{lên trong bọt} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{dòng khí đi lên} \\ \text{trong pha nhũ tương} \end{array} \right\} \quad (6.42)$$

$$\text{Đặt } u_{br} = 0,711(gd_b)^{1/2} = \left\{ \begin{array}{l} \text{vận tốc nổi lên của một} \\ \text{bọt trong tầng lưu hóa} \end{array} \right\} \quad (6.43)$$

ϵ_{mf} = độ rỗng của tầng tại điều kiện lưu hóa lỏng thiếu

α = thể tích đuôi khí/thể tích bột

Cân bằng vật chất cho:

Vận tốc nổi lên của bột, mây, và đuôi:

$$u_b = u_o - u_{mf} + u_{br} = u_o - u_{mf} + 0,711(gd_b)^{1/2} \quad (6.44)$$

Tỉ lệ của tầng trong bột:

$$\delta = \frac{u_o - (1 - \delta - \alpha\delta)u_{mf}}{u_b} \approx \frac{u_o - u_{mf}}{u_b} \quad (6.45)$$

Tỉ lệ của tầng trong đám mây:

$$\beta = \frac{3\delta u_{mf}/\epsilon_{mf}}{u_{br} - u_{mf}/\epsilon_{mf}} \quad (6.46)$$

Tỉ lệ của tầng trong đuôi: $\alpha\delta$ (6.47)

Tỉ lệ của tầng trong dòng nhũ tương đi xuống bao gồm mây:

$$1 - \delta - \alpha\delta \quad (6.48)$$

Vận tốc đi xuống của chất rắn trong pha nhũ tương:

$$u_s = \frac{\alpha\delta u_b}{1 - \delta - \alpha\delta} \quad (6.49)$$

Vận tốc của dòng khí trong pha nhũ tương đi lên:

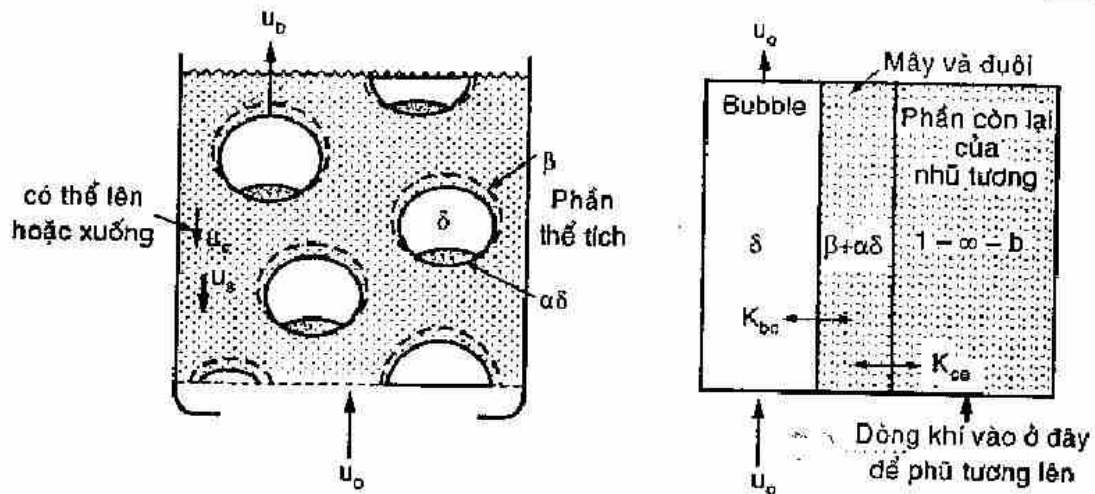
$$u_e = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} - u_s \quad (6.50)$$

Sử dụng phương trình lý thuyết của Davidson cho sự tuần hoàn của bột - mây và lý thuyết Higbie cho khuếch tán mây - nhũ tương để xác định biểu thức tính sự trao đổi của pha khí giữa bột và mây, ta có:

$$K_{bc} = \frac{\text{Thể tích pha khí đi từ bột đến mây và ngược lại/s}}{\text{Thể tích của bột}} = 4,5\left(\frac{u_{mf}}{d_b}\right) + 5,85\left(\frac{D^{1/2}g^{1/4}}{d_b^{5/4}}\right) \quad (6.51)$$

và giữa mây và nhũ tương:

$$K_{ce} = \frac{\text{Thể tích trao đổi/s}}{\text{Thể tích của bột}} \approx 6,78\left(\frac{\epsilon_{mf}Du_b}{d_b^3}\right)^{1/2} \quad (6.52)$$



Hình 6.34: Mô hình tầng lưu hóa sôi bọt

Một kết quả ngạc nhiên của mô hình này là dòng khí trong pha nhũ tương đổi chiều và đi xuống với vận tốc lớn hơn $u_o > 3 \sim 11u_{mf}$. Kết quả này gần đây đã được kiểm chứng bởi một số phương pháp.

Các biểu thức trên cho thấy là nếu biết ε_{mf} , tính α , đo u_{mf} và u_o và tất cả các đại lượng dòng và thể tích các vùng có thể xác định được theo thông số kích thước bọt. Hình 6.34 biểu diễn mô hình và mô hình được áp dụng để tính độ chuyển hóa trong Chương 10.

6.7 KẾT LUẬN

Phương pháp thực nghiệm kích thích – đáp ứng là công cụ tiện lợi nhất để phát hiện những sai lệch nghiêm trọng so với dòng chảy ống và xử lý các sai lệch này. Nó giúp cho việc tiên đoán độ chuyển hóa cho phản ứng bậc 1, với các bậc khác tiên đoán này chỉ gần đúng.

Với những thiết bị được thiết kế, hoạt động tốt dòng chảy thường gần đạt đến điều kiện lý tưởng và sai lệch xem như không đáng kể, ngoại trừ có sự hiện diện của sự phân phối sản phẩm. Độ sai lệch so với lý tưởng thường do các dòng chảy tắt, vượt dòng.

Trong tầng lưu hóa sôi bọt tự do dòng khí thường sai số lớn so với lý tưởng. Phương pháp tín hiệu kích thích – đáp ứng không được sử dụng ở đây, tuy nhiên khi thiết kế thêm những tấm chặn, bộ phận phân phối có thể làm giảm đáng kể sai lệch này.

BÀI TẬP CHƯƠNG 6

- 6.1. Đáp ứng cho tín hiệu bậc được thực hiện cho một bình phản ứng như sau:

t, s	0	15	25	35	45	55	65	75	95
Nồng độ chất chỉ thị, g/cm^3	0	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	6,5	7,0	7,7

a) Vẽ hàm phân bố thời gian lưu F theo thời gian?

b) Xác định $\bar{t}$?

- 6.2. Khảo sát thời gian lưu cho một bình phản ứng hoạt động liên tục bằng cách dùng tín hiệu xung cho dòng nhập liệu. Nồng độ chất chỉ thị trong dòng ra tại những thời điểm khác nhau như sau:

t, ph	0,1	0,2	1,0	2,0	5,0	10	30
Nồng độ chất chỉ thị, mg/l	0,20	0,17	0,15	0,125	0,07	0,02	0,001

a) Bình phản ứng thực này đạt đến lý tưởng dạng nào?

b) Nếu thực hiện phản ứng đẳng nhiệt bậc 1 ($k_1 = 0,15 \text{ ph}^{-1}$) trong bình này, độ chuyển hóa có thể đạt được là bao nhiêu?

- 6.3. Một bình phản ứng khuấy trộn dùng để thực hiện phản ứng bậc 1. Khảo sát sự phân bố thời gian lưu bằng tín hiệu xung được kết quả như sau:

t, s	10	20	30	40	50	60	70	80
Nồng độ chất chỉ thị trong dòng ra, mg/l	0	3	5	5	4	2	1	0

Xác định độ chuyển hóa đạt được trong bình này nếu trong bình lý tưởng độ chuyển hóa đạt được 82,18% trong cùng thời gian lưu.

- 6.4. Dòng chảy có lưu lượng không đổi qua 10 bình khuấy bằng nhau mắc nối tiếp. Tín hiệu xung được đưa vào bình thứ nhất, thời gian tín hiệu rời khỏi hệ được đo như sau:

Nồng độ cực đại = 100 mmol/l

Thời gian kéo dài tín hiệu = 1 ph

Nếu có 10 bình khuấy mắc nối tiếp thêm vào 10 bình ban đầu, tính:

a) Nồng độ cực đại của tín hiệu rời khỏi hệ?

b) Thời gian kéo dài tín hiệu?

c) Sự thay đổi thời gian tín hiệu so với số bình?

- 6.5. Một thiết bị phản ứng có đặc trưng dòng chảy được biểu diễn bởi đường cong C không chuẩn được cho trong bảng 6.4 và theo dạng đường cong này ta thấy là mô hình phân tán hoặc mô hình bình khuấy nối tiếp có thể được sử dụng để đặc trưng cho dòng chảy.

Bảng 6.4: Bài tập 6.5

Thời gian	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20	30	41	52	67
Nồng độ chất chỉ thị	9	57	81	90	90	86	77	67	47	32	15	7	3	1

- Sử dụng mô hình phân tán để tìm độ chuyển hóa qua bình phản ứng
- Sử dụng mô hình bình khuấy mắc tiếp tìm số bình và độ chuyển hóa biểu diễn cho bình phản ứng trên.
- Tìm độ chuyển hóa trực tiếp từ tín hiệu thu được
- Bàn luận về sự khác biệt giữa các kết quả này và cho biết cách nào tin cậy nhất.

Cho biết phản ứng là pha lỏng, sơ đẳng có dạng $A + B \rightarrow \text{sản phẩm}$ với lượng thừa B để phản ứng chủ yếu là bậc 1. Với bình ống độ chuyển hóa đạt được 99%.

ĐẠI CƯƠNG VỀ THIẾT KẾ HỆ PHẢN ỨNG DỊ THỂ

Khi thiết kế thiết bị phản ứng cho một hệ phản ứng dị thể thường gặp hai khó khăn chính mà trước đây không gặp trong phản ứng đồng thể.

1- Sự phức tạp của phương trình vận tốc phản ứng: Khó có một biểu thức vận tốc nào để mô tả đầy đủ quá trình phản ứng. Vì có nhiều pha trong hỗn hợp phản ứng, nên ta phải đề cập đến sự di chuyển vật chất từ pha này đến pha khác trong biểu thức vận tốc. Như vậy, ngoài những yếu tố động hóa học ta còn phải xét đến quá trình truyền khối giữa các pha và quá trình này thay đổi theo số pha hiện diện trong hệ và bản chất của pha.

2- Phương pháp tiếp xúc giữa các pha: Trong hệ đồng thể ta đã đề cập đến hai mô hình dòng chảy đã được lý tưởng hóa: khuấy trộn và dạng ống. Trong hệ dị thể lý tưởng, mỗi lưu chất có thể là dòng chảy khuấy trộn hoặc dạng ống (liên tục) hoặc dạng rắn, bột (không liên tục). Từ đó ta có nhiều cách tiếp xúc pha khác nhau để phản ứng xảy ra, kết quả là ta không có một phương trình thiết kế tổng quát khả dĩ áp dụng được cho các cách tiếp xúc pha khác nhau.

Vì những khó khăn trên mà vấn đề thiết kế thiết bị phản ứng dị thể vẫn còn mang nhiều tính kinh nghiệm dựa trên các kết quả từ phòng thí nghiệm hay của các nhà máy mẫu.

7.1 PHÂN LOẠI HỆ PHẢN ỨNG DỊ THỂ

Với ba trạng thái vật chất: khí, lỏng, rắn, ta gặp đầy đủ trong công nghiệp các phản ứng kết hợp giữa các trạng thái này.

1- Phản ứng khí - rắn: Có thể xem là loại phản ứng quan trọng nhất trong công nghiệp hóa chất. Pha rắn là chất xúc tác thường gặp trong các phản ứng chế biến dầu mỏ như các phản ứng cracking, đồng phân hóa, reforming,..., các phản ứng trong đó pha rắn là tác chất như phản ứng nung quặng FeS, ZnS, ...

2- Phản ứng lỏng - rắn: Với pha rắn là chất xúc tác ta có phản ứng alkyl hóa với chất xúc tác là $AlCl_3$. Trong hệ phản ứng này, chất xúc tác thường tạo phức với tác chất hay/ và sản phẩm tạo thành một hỗn hợp lỏng - rắn. Lý thuyết mô tả quá trình phản ứng này vẫn còn thô sơ.

3- Phản ứng khí - lỏng - rắn: Trong hệ này một tác chất ở thể khí, thường gặp trong các phản ứng polymer hóa. Ví dụ etylen được polymer hóa bằng cách cho etylen hòa tan trong một dung môi với các hạt xúc tác ở thể rắn, hay phản ứng hydrogen hóa chất lỏng như dầu ăn với chất xúc tác ở thể rắn.

4- Phản ứng lỏng - lỏng: Đây là loại phản ứng thông dụng trong tổng hợp hữu cơ. Ví dụ phản ứng alkyl hóa hydrocarbon với dung dịch sulfuric acid làm chất xúc tác.

5- Phản ứng khí - lỏng: Là quá trình hấp thu chất khí vào chất lỏng có kèm theo phản ứng hóa học. Ví dụ phản ứng hấp thu CO_2 bằng ethanamine, hấp thu SO_2 bằng dung dịch KOH.

Trong phần thiết kế cho hệ dị thể, ta sẽ đề cập đến ba loại phản ứng thông dụng đó là hệ khí (lỏng) - lỏng, hệ khí - rắn không xúc tác và hệ khí - rắn có xúc tác.

7.2 PHƯƠNG TRÌNH VẬN TỐC CHO PHẢN ỨNG DỊ THỂ

7.2.1 Định nghĩa

Nếu gọi A là một cấu tử trong hỗn hợp phản ứng thì vận tốc phản ứng đối với chất A (ký hiệu là $-r_A$) được định nghĩa là vận tốc biến đổi chất A tính bằng mol (hay đơn vị thuận tiện khác) trong một đơn vị thời gian và trong một đơn vị "thể tích".

Định nghĩa này áp dụng cho hệ đồng thể lẫn dị thể. Tuy nhiên khái niệm "thể tích" ở đây có thể là thể tích bình phản ứng V_R , thể tích chất rắn V_r hay thể tích lưu chất chứa trong bình V. Ngoài ra

như đã trình bày trong Chương 1, khái niệm “thể tích” có thể thay bằng khối lượng chất rắn W , diện tích bề mặt chất rắn S .

Vận tốc biến đổi theo vị trí trong hệ thống cũng như theo nhiệt độ, áp suất, nồng độ. Do đó nếu cần tính vận tốc phản ứng chất A tổng cộng cho toàn bộ hệ thống, ta chỉ cần lấy tích phân $\int_V (-r_A) dV$

và bao giờ ta cũng có:

$$\int_V (-r_A) dV = \int_{V_b} (-r_A') dV_b = \int_S (-r_A'') dS = \int_W (-r_A''') dW = \int_{V_r} (-r_A''') dV_r \quad (7.1)$$

với:

$(-r_A)$	là vận tốc phản ứng trên một đơn vị	thể tích tác chất
$(-r_A')$		thể tích bình phản ứng
$(-r_A'')$		diện tích bề mặt chất rắn
$(-r_A''')$		khối lượng chất rắn
$(-r_A''')$		thể tích chất rắn

Trong trường hợp vận tốc phản ứng giống nhau tại mỗi điểm trong hệ thống, ta có:

$$(-r_A)V = (-r_A')V_b = (-r_A'')S = (-r_A''')W = (-r_A''')V_r \quad (7.2)$$

Ngoài ra vận tốc phản ứng tại mỗi điểm là hàm số theo trạng thái của hệ tại điểm đó.

$$(-r_A) = f(\text{trạng thái của hệ thống}) \quad (7.3)$$

7.2.2 Biểu thức vận tốc

Với phản ứng dị thể việc mô tả trạng thái của hệ thống như (7.3) là khá phức tạp. Ngoài quá trình phản ứng hóa học ta còn phải để ý đến những quá trình vật lý chủ yếu là quá trình truyền khối. Như vậy, trong việc nghiên cứu động học của các phản ứng dị thể, ta phải làm sao để tách quá trình tổng quát ra thành các quá trình thành phần, và mỗi quá trình thành phần này có vận tốc riêng, sau đó ta mới kết hợp các vận tốc thành phần thành vận tốc tổng quát của hệ phản ứng. Vì trong hệ phản ứng dị thể ta đã có những quá trình khác loại nhau nên việc kết hợp trên không giống như việc kết hợp trong hiện tượng dẫn nhiệt qua nhiều lớp vật liệu, hay việc kết

hợp trong truyền khối đối lưu từ lưu chất này sang lưu chất khác qua lớp phim ở bề mặt phân pha.

1- Nguyên tắc kết hợp

Giả sử ta có một quá trình phản ứng bao gồm những quá trình thành phần có vận tốc lần lượt là: $-r_1, -r_2, \dots -r_n$.

Nếu các quá trình thành phần xảy ra song song nhau thì vận tốc tổng quát lớn hơn vận tốc thành phần bất kỳ. Nếu các quá trình xảy ra độc lập với nhau thì vận tốc tổng quát r_t , cho bởi:

$$-r_t = \sum_{i=1}^n (-r_i) \quad (7.4)$$

Nếu các quá trình thành phần xảy ra lần lượt nối tiếp nhau thì ở trạng thái ổn định vận tốc của mỗi quá trình thành phần phải bằng nhau, nghĩa là:

$$(-r_t) = (-r_1) = (-r_2) = \dots = (-r_n) \quad (7.5)$$

Tuy nhiên có nhiều trường hợp, nhất là với phản ứng có chất rắn làm xúc tác, những quá trình thành phần xảy ra vừa song song vừa nối tiếp, việc kết hợp vận tốc phản ứng sẽ phức tạp hơn.

2- Những điểm cần lưu ý khi kết hợp

* Vì vận tốc của mỗi quá trình thành phần có thể định nghĩa dựa trên những căn bản khác nhau, do đó khi kết hợp ta cần phải qui đổi các vận tốc này ra cùng một căn bản.

Chẳng hạn quá trình truyền khối thì thường định nghĩa dựa trên một đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc pha.

$$Q_{t,k} = \frac{-1}{S} \frac{dN_A}{dt}$$

do đó giai đoạn phản ứng cũng phải định nghĩa dựa trên một đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc pha.

$$Q_{\text{phản ứng}} = (-r_A^*) = \frac{-1}{S} \frac{dN_A}{dt}$$

* Trong khi kết hợp các vận tốc ta thường không biết nồng độ ở các vị trí trung gian, do đó những nồng độ này không thể xuất hiện trong biểu thức vận tốc tổng quát. Biểu thức vận tốc tổng quát được viết theo nồng độ hay hiệu số nồng độ có thể đo được. Công việc này

sẽ dễ dàng nếu các biểu thức vận tốc của các quá trình thành phần đều là tuyến tính theo nồng độ. Trái lại nếu mối tương quan là phi tuyến thì việc kết hợp trở nên khó khăn hơn. Để đơn giản hóa việc kết hợp trong trường hợp này ta có thể dùng khái niệm "quá trình kiểm soát vận tốc", hay biến pháp tuyến tính hóa vận tốc phi tuyến.

3- Quá trình kiểm soát vận tốc

Trong nhiều trường hợp, chỉ cần một hay hai quá trình thành phần là đã tạo nên trở lực chính cho quá trình phản ứng, vượt qua được trở lực này thì phản ứng sẽ xảy ra. Những quá trình sinh ra những trở lực chính này, gọi là quá trình hay giai đoạn kiểm soát vận tốc tổng quát của phản ứng, và chúng là các quá trình rất chậm so với những quá trình có trở lực nhỏ. Trong trường hợp này vận tốc tổng quát xem như bằng vận tốc của quá trình chậm.

$$(-r_t) \approx (-r_{chậm})$$

Với biến pháp này biểu thức vận tốc sẽ trở nên đơn giản hơn. Ta luôn luôn áp dụng biến pháp đơn giản hóa biểu thức vận tốc này khi có thể được.

4- Tuyến tính hóa

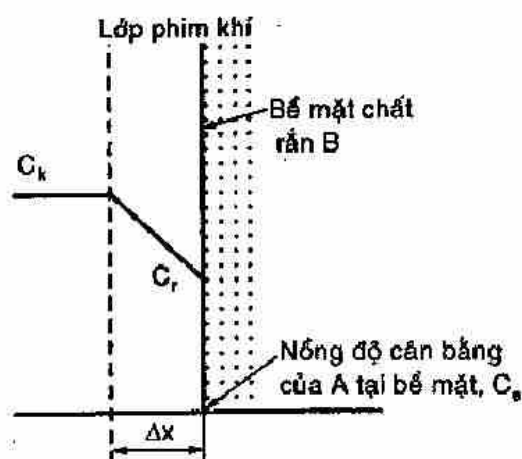
Khi ta được một đường cong "vận tốc theo nồng độ" gây khó khăn cho việc kết hợp, ta có thể tuyến tính hóa bằng khai thức Taylor rồi mới kết hợp với các quá trình khác. Biến pháp này chẳng những phức tạp mà chỉ gần đúng, phạm vi áp dụng của biểu thức bị hạn chế. Nhưng đôi khi đó là biến pháp phải dùng.

Ví dụ 7.1: Xét phản ứng xảy ra như hình 7.1.1:



Xác định biểu thức vận tốc phản ứng giả sử:

- Phản ứng là bậc 1 theo A.
- Phản ứng là bậc 2 theo A.
- Phản ứng là bậc 2, giai đoạn phản ứng là giai đoạn kiểm soát.



Hình 7.1: Ví dụ 7.1

Giải: a) Quá trình tổng quát xem như có ba quá trình thành phần xảy ra nối tiếp nhau:

- * A khuếch tán từ dòng khí qua lớp phim đến bề mặt chất rắn B.
- * Tại bề mặt chất rắn B phản ứng xảy ra và sinh ra R.
- * R khuếch tán qua lớp phim để vào dòng khí.

Hai quá trình thành phần đầu và cuối có thể nhập chung vì cả hai là quá trình truyền khối.

Theo định luật Fick, thông lượng A khuếch tán vào bề mặt chất rắn B theo phương x là:

$$Q_k = \frac{-1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -D \frac{dC}{dx} = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{D}{\Delta x} (C_k - C_r) = +k_k (C_k - C_r) \quad (A)$$

với: k_k - hệ số truyền khối ($l/m^2.s$); D - hệ số khuếch tán, m^2/s .

Quá trình phản ứng là bậc 1 theo A dựa trên một đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc pha.

$$Q_r = \frac{-1}{S} \frac{dN_A}{dt} = (-r_A'') = k_r C_r$$

với k_r là hằng số vận tốc phản ứng dựa trên một đơn vị diện tích bề mặt chất rắn.

Ở điều kiện ổn định và cho những quá trình nối tiếp:

$$Q_k = Q_r; \quad k_k (C_k - C_r) = k_r C_r$$

hay:

$$C_r = \frac{k_k}{k_k + k_r} C_k$$

thay vào biểu thức vận tốc để khử nồng độ tại bề mặt chất rắn không xác định được:

$$Q_k = Q_r = \frac{-1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_k} + \frac{1}{k_r}} C_k = k C_k$$

với: $1/k_k, 1/k_r$ là trở lực truyền khối và trở lực phản ứng có tính chất cộng được vì là quá trình tuyến tính và xảy ra nối tiếp; k là hằng số vận tốc phản ứng tổng quát.

b) Giả sử phản ứng là bậc 2:

Ta có: $Q_r = k_r C_r^2$; ở trạng thái ổn định: $k_k (C_k - C_r) = k_r C_r^2$

Giải phương trình bậc 2 theo C_r ta có:

$$C_r = \frac{-k_k + \sqrt{k_k^2 + 4k_k k_r C_k}}{2k_r}$$

thay giá trị C_r trên vào biểu thức vận tốc:

$$Q_k = Q_r = (-r_A'') = \frac{-1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{k_k}{2k_r} (2k_r k_k + k_k - \sqrt{k_k^2 + 4k_r k_k C_k})$$

c) Phản ứng là bậc 2, giai đoạn phản ứng là giai đoạn kiểm soát. Trong trường hợp này: $Q_k = Q_r = k_r C_k^2$, vì khi đó: $C_k = C_r$

Nếu giai đoạn truyền khối là giai đoạn kiểm soát vận tốc:

$$Q_k = Q_r = k_k C_k$$

Tóm lại, bằng cách dùng khái niệm "giai đoạn kiểm soát" ta có thể đơn giản biểu thức vận tốc đi rất nhiều.

7.3 CÁC MÔ HÌNH TIẾP XÚC PHA

Như đã biết, với hai loại dòng chảy lý tưởng: khuấy trộn và ống (đẩy), ta có các cách tiếp xúc giữa hai pha. Chẳng hạn nếu hai pha có dạng dòng chảy ống, ta có ba cách tiếp xúc: cùng chiều, ngược chiều và thẳng góc. Do đó cách tiếp xúc giữa hai pha phải được đề cập đến trong phương trình thiết kế. Hay nói cách khác, phương trình thiết kế phải được hiệu chỉnh sao cho phù hợp với vận tốc phản ứng và cách tiếp xúc giữa hai pha.

Ta sẽ đề cập đến các cách tiếp xúc khác nhau khi đi vào từng loại phản ứng cụ thể.

BÀI TẬP CHƯƠNG 7

7.1. Tác chất ở thể khí khuếch tán qua lớp phim khí để phản ứng trên bề mặt chất rắn theo phản ứng thuận nghịch bậc 1 có phương trình vận tốc như sau:

$$(-r_A'') = k_r (C_r - C_e)$$

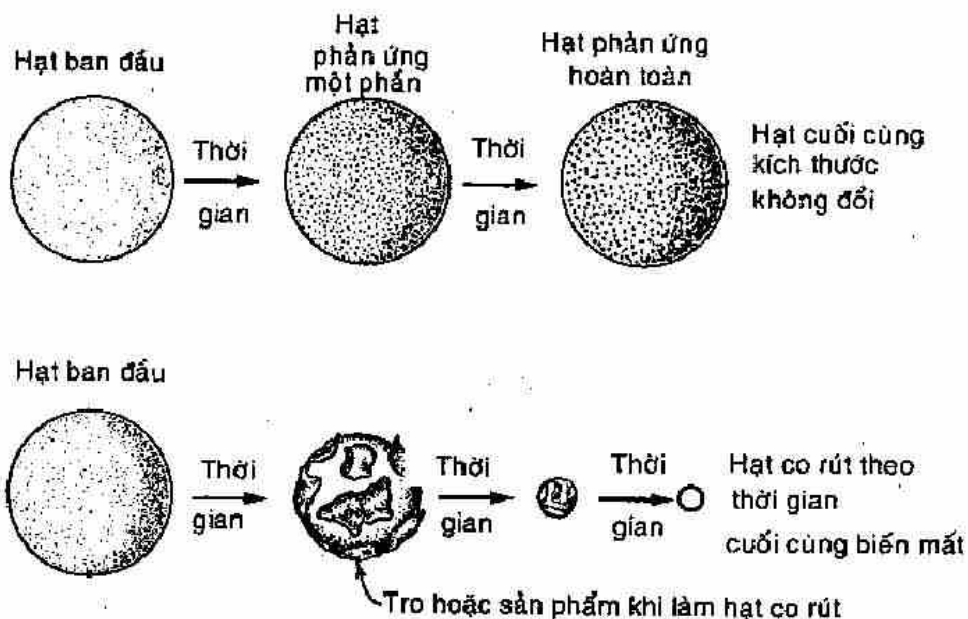
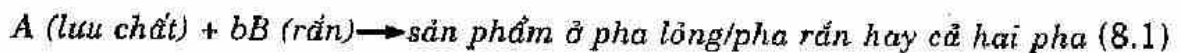
Tìm biểu thức vận tốc tổng quát bao gồm cả hai giai đoạn truyền khối và phản ứng.

7.2. Lập lại bài tập 7.1 nếu vận tốc phản ứng tại bề mặt chất rắn có vận tốc theo dạng phương trình hấp phụ Langmuir-Hinselwood.

$$(-r_A'') = \frac{k_1 C_r}{1 + k_2 C_r}$$

PHẢN ỨNG RẮN - LƯU CHẤT KHÔNG XÚC TÁC

Trong chương này ta sẽ xét đến các phản ứng xảy ra giữa pha khí (hay pha lỏng) với pha rắn không là chất xúc tác. Phản ứng loại này có thể được biểu diễn như sau.



Hình 8.1: Hai dạng đặc trưng phản ứng chất rắn

Như trên hình 8.1, hạt rắn gần như không thay đổi kích thước trong quá trình phản ứng khi hạt chứa phần lớn chất không tinh khiết, hay phản ứng tạo nên sản phẩm rắn, chắc. Các hạt có kích thước giảm dần khi phản ứng là hạt B nguyên chất và sản phẩm sinh ra là lưu chất.

Trong công nghiệp, phản ứng lưu chất - rắn (thường là khí - rắn) rất thông dụng và quan trọng. Những phản ứng trong đó hạt rắn không thay đổi kích thước đáng kể như sau:

1- Phản ứng oxid hóa hay phản ứng nung quặng pyrite để cho oxid kim loại. Ví dụ, để sản xuất oxid kẽm, quặng pyrite được nghiền, phân riêng bằng phương pháp tuyển nổi, sau đó được nung trong một thiết bị phản ứng để tạo nên các oxid kẽm trắng, cứng theo phản ứng sau:



Tương tự, sulfur sắt phản ứng như sau:



2- Phản ứng điều chế kim loại từ oxid kim loại bằng phản ứng xảy ra ở áp suất thấp. Ví dụ, sắt được phản ứng từ quặng magnetic trong thiết bị phản ứng tầng lưu hóa ba đoạn, nghịch chiều, liên tục theo phản ứng sau:



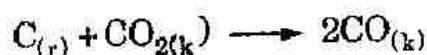
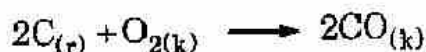
3- Phản ứng nitrogen hóa carbur calci để cho cyanamid:



4- Phản ứng mạ kim loại để bảo vệ bề mặt kim loại, đây là loại phản ứng giữa pha lỏng và pha rắn:



Các ví dụ thông dụng nhất cho phản ứng lưu chất - rắn trong đó kích thước hạt rắn thay đổi như phản ứng cháy của than, củi. Ví dụ phản ứng cháy của than với lượng không khí không đủ:

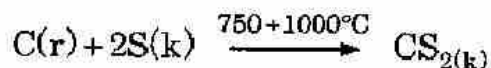


hoặc với hơi nước ta được khí than ướt.

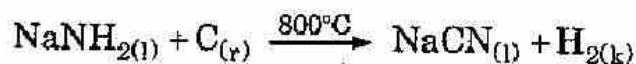


Các phản ứng khác trong đó hạt rắn thay đổi kích thước như sau:

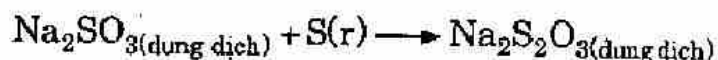
1- Sản xuất carbon disulfur:



2- Sản xuất cyanur natri từ natri amide:



3- Sản xuất thiosulfat natri từ lưu huỳnh và sulfit natri:



Đối với các phản ứng dị thể khí - rắn, ta phải xét đến hai yếu tố ngoài các yếu tố thường gặp như trong các phản ứng đồng thể. Đó là hiện tượng truyền khối giữa hai pha và cách tiếp xúc giữa hai pha. Hiện tượng truyền khối biểu hiện qua phương trình động học của phản ứng, còn cách tiếp xúc biểu hiện qua các thiết bị phản ứng. Sau đây ta sẽ lần lượt xét đến các yếu tố này.

8.1 CÁC KHÁI NIỆM VỀ THIẾT KẾ

Trong các phản ứng khí - rắn không xúc tác, vận tốc phản ứng thường là hàm số theo thời gian và vị trí, pha rắn thường (nhưng không luôn luôn) là dòng liên tục đi qua thiết bị phản ứng. Thành phần của pha lưu chất sẽ thay đổi theo vị trí nếu không được khuấy trộn đều. Nếu phản ứng được thực hiện trong thiết bị phản ứng tầng cố định thì sự chuyển động của pha lưu chất qua thiết bị có thể xem như dạng ống. Việc thiết kế khi đó gồm hai bước: thiết lập phương trình vận tốc tổng quát có thể áp dụng vào vị trí bất kỳ và tại thời điểm bất kỳ, sau đó đưa phương trình này vào phương trình cân bằng vật chất vi phân đặc trưng cho thiết bị phản ứng.

Trong một số thiết bị phản ứng khác, thành phần của pha lưu chất có thể xem như gần đồng nhất. Chẳng hạn bình khuấy trộn. Một dạng khác là chất rắn có chuyển động cùng với dòng lưu chất và như vậy có một lượng thừa tác chất. Trong dòng lưu chất đồng nhất việc thiết kế trở nên đơn giản rất nhiều. Phương trình vận tốc có thể được lấy tích phân ngay để cho ta mối quan hệ giữa độ chuyển hóa của hạt tác chất rắn theo thời gian. Nếu các hạt tác chất rắn có kích thước khác nhau thì mối quan hệ này không giống nhau cho tất cả các hạt mà khi đó độ chuyển hóa trung bình được xác định theo sự phân phối kích thước hạt. Trong thiết bị phản ứng hoạt động gián

đoạn (theo chất rắn), tất cả các hạt có cùng thời gian lưu. Trong thiết bị phản ứng hoạt động liên tục, điều này chỉ đúng khi các hạt rắn chuyển động theo dạng ống. Khi có sự phân phối thời gian lưu độ chuyển hóa trung bình của tất cả các hạt sẽ được xác định theo các phương pháp tính cho dòng chảy không liên tục.

8.2 MÔ HÌNH PHẢN ỨNG

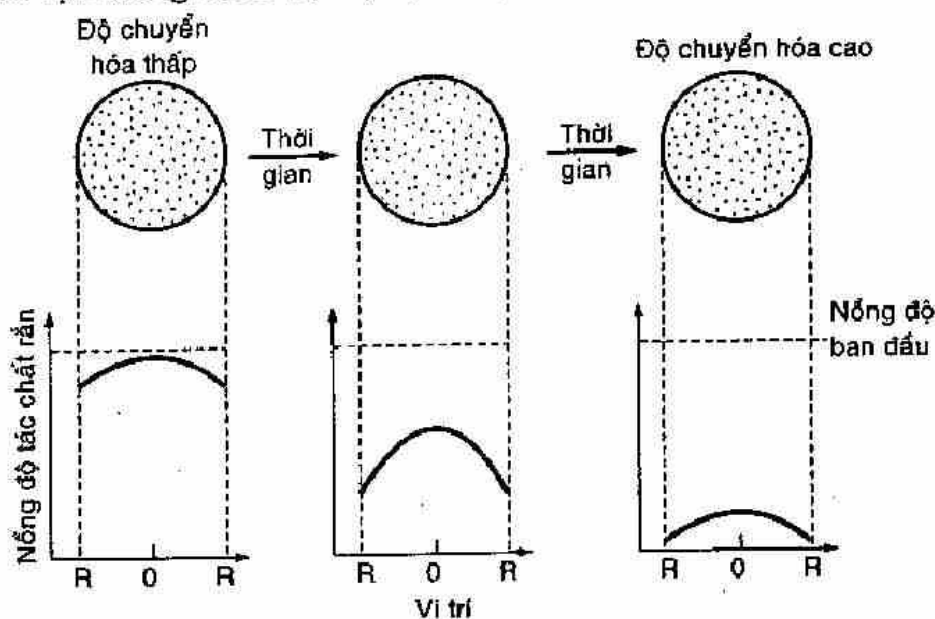
Để thiết lập biểu thức vận tốc phản ứng rắn (lưu chất ta phải xác định rõ mô hình mà phản ứng xảy ra. Như vậy nếu đã chọn mô hình thì phải chấp nhận biểu thức vận tốc tương ứng và ngược lại. Nếu mô hình tương thích chặt chẽ với phản ứng xảy ra, biểu thức vận tốc sẽ tiên đoán thích hợp động học phản ứng, ngược lại nếu mô hình khác xa với thực tế biểu thức động học sẽ vô dụng.

Với phản ứng không xúc tác của hạt rắn với lưu chất xung quanh, ta có hai mô hình được lý tưởng hóa đơn giản là:

1- Mô hình chuyển hóa liên tục.

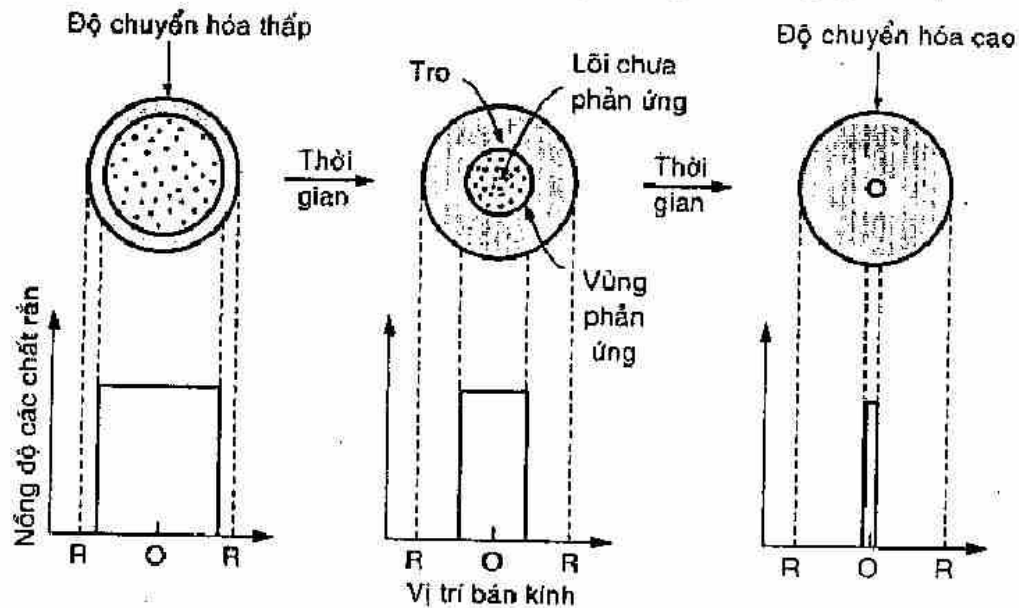
2- Mô hình lõi chưa chuyển hóa.

Theo mô hình chuyển hóa liên tục, tác chất khí xâm nhập vào các hạt chất rắn và phản ứng xảy ra ở khắp hạt rắn, liên tục, với vận tốc khác nhau trong hạt rắn. Như vậy tác chất rắn được phản ứng liên tục trong toàn bộ hạt (H.8.2).



Hình 8.2: Mô hình chuyển hóa liên tục
Phản ứng xảy ra liên tục trong toàn bộ hạt rắn

Theo mô hình lõi chưa chuyển hóa, tác chất khí ban đầu chỉ xâm nhập lớp vỏ ngoài của hạt rắn và phản ứng chỉ xảy ra ở lớp vỏ ngoài này. Vùng phản ứng sau đó tiến dần vào bên trong hạt bỏ lại ở bên ngoài lớp vật chất đã hoàn toàn chuyển hóa và những chất rắn trơ (tro). Như vậy tại thời điểm bất kỳ tồn tại lõi vật chất chưa chuyển hóa có đường kính giảm dần theo thời gian phản ứng (H.8.3).



Hình 8.3: Mô hình lõi chưa chuyển hóa

Với hai mô hình trên, thực tế cho thấy mô hình thứ hai phản ánh được nhiều trường hợp của phản ứng lưu chất (rắn một cách khá trung thực nghĩa là đối với phản ứng lưu chất (rắn ta thường quan sát thấy một lớp tro bao bọc lõi tác chất chưa phản ứng tuy rằng ranh giới giữa lớp tro và lõi tác chất chưa phản ứng không thực rõ rệt như cách diễn tả của mô hình. Vì vậy ta sẽ dùng mô hình thứ hai để thiết lập phương trình vận tốc và sau đó áp dụng vào thiết kế. Để tiện lợi, ta xét lưu chất xung quanh chất rắn là chất khí, với chất lỏng chứng minh hoàn toàn tương tự.

8.3 VẬN TỐC PHẢN ỨNG THEO MÔ HÌNH LÕI CHƯA CHUYỂN HÓA

Mô hình này do Yani và Kunii xây dựng nên năm 1955. Mô hình bao gồm 5 quá trình thành phần xảy ra nối tiếp nhau như sau:

1- Tác chất khí A khuếch tán qua lớp phim khí bao bọc xung quanh hạt rắn để đến bề mặt ngoài hạt rắn.

2- Tác chất khí A tiếp tục khuếch tán qua lớp tro để đến bề mặt lõi chất rắn chưa phản ứng.

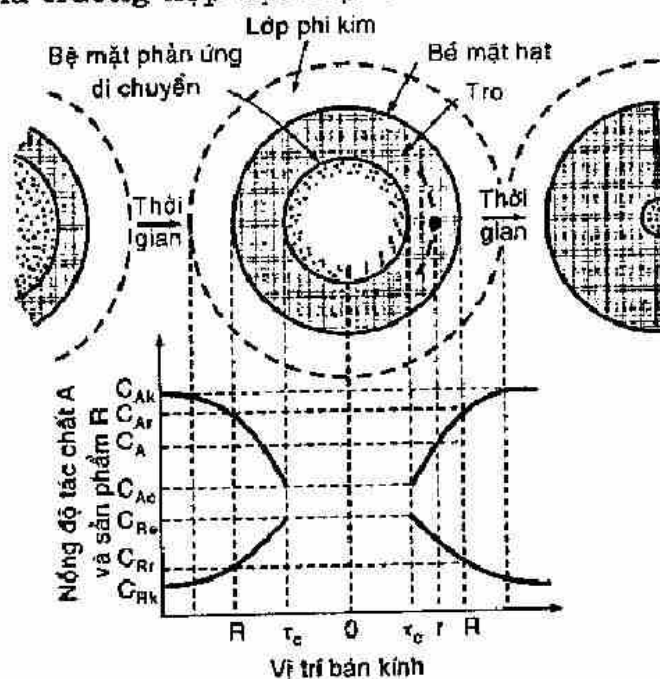
3- Phản ứng giữa A và chất rắn xảy ra tại bề mặt lõi chất rắn chưa phản ứng.

4- Các sản phẩm tạo nên ở thể khí sẽ khuếch tán qua lớp tro đến mặt ngoài của hạt rắn.

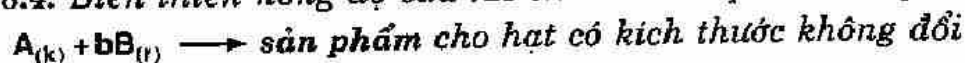
5- Các sản phẩm ở thể khí tiếp tục khuếch tán qua lớp phim để nhập vào trong dòng khí.

Mô hình trên đây là mô hình tổng quát có nhiều trường hợp một hay nhiều giai đoạn trên không có, chẳng hạn như phản ứng không sinh ra sản phẩm khí hoặc phản ứng không thuận nghịch thì giai đoạn 4 và 5 sẽ không trực tiếp tạo nên trở lực nào cho phản ứng. Ngoài ra ta còn có thể đơn giản hóa mô hình này bằng khái niệm giai đoạn kiểm soát vận tốc vì các giai đoạn xảy ra nối tiếp nhau và không nhất thiết trở lực của các giai đoạn trên đều có cùng độ lớn.

Có những loại phản ứng không thành lập lớp tro bao quanh hạt rắn mà chất rắn co lại dần để rồi tiêu tan trong quá trình phản ứng. Mô hình này được gọi là mô hình hạt co rút như đốt than nguyên chất. Đây chỉ là trường hợp đặc biệt của mô hình trên.



Hình 8.4: Biến thiên nồng độ của tác chất và sản phẩm cho phản ứng



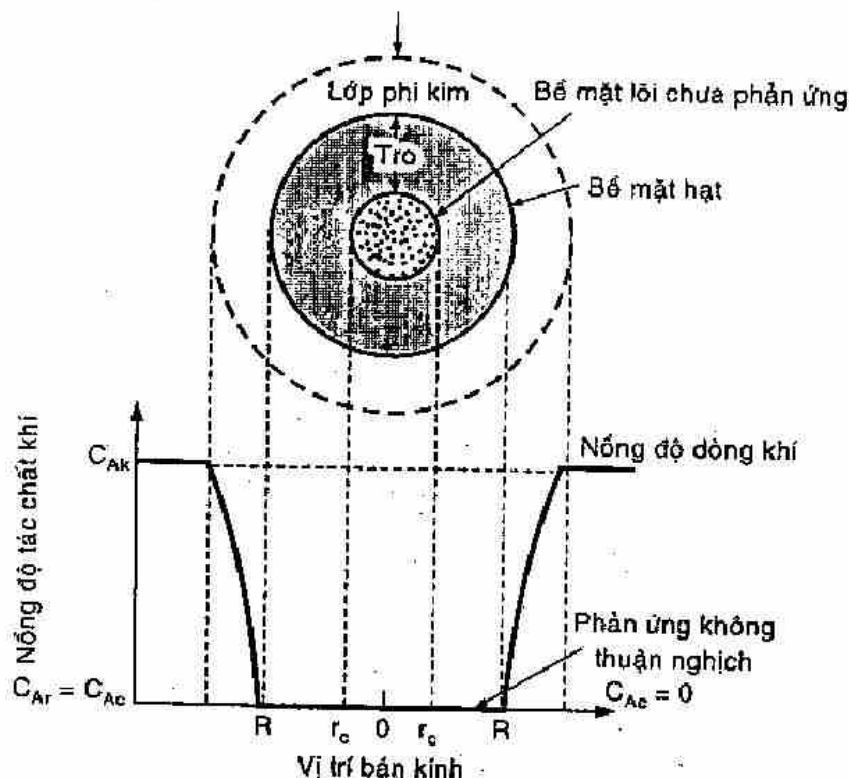
Xét phản ứng thuộc loại $A_{(k)} + bB_{(r)} \rightarrow \text{sản phẩm}$, là phản ứng sơ đẳng và không thuận nghịch. Những biểu thức trình bày dưới đây cũng áp dụng được cho cả trường hợp A là chất lỏng. Để đơn giản việc phân tích mô hình lõi chưa chuyển hóa, các quá trình thành phần xem như thuộc ba dạng trở lực chính như sau:

- 1- Trở lực do khuếch tán qua lớp phim khí.
- 2- Trở lực do khuếch tán qua lớp tro.
- 3- Trở lực do phản ứng.

Lần lượt từng trở lực trên được xét đến khi kiểm soát quá trình phản ứng sau đó là trường hợp tổng quát kết hợp cả ba trở lực. Ngoài ra hạt rắn là hạt đơn hình cầu.

1- Quá trình khuếch tán qua lớp phim khí kiểm soát

Trong trường hợp này nồng độ của tác chất tại mặt giao tiếp giữa lớp phim khí và lớp tro luôn luôn bằng 0 (H.8.5) hay động lực $(C_{A_k} - C_{A_r}) = C_{A_k} = \text{const}$ tại mọi thời điểm. Để tiện lợi, ta sẽ định nghĩa vận tốc phản ứng dựa trên diện tích bề mặt ngoài của hạt không thay đổi S_0 .



Hình 8.5: Hạt phản ứng khi khuếch tán qua lớp phim khí là trở lực kiểm soát

Gọi: R - bán kính hạt rắn ban đầu, do đó $S_0 = 4\pi R^2$; r_c - bán kính lõi chưa phản ứng

$C_{A_k}, C_{A_r}, C_{A_c}$ - lần lượt là nồng độ tác chất A trong dòng khí, tại bề mặt hạt ban đầu và tại bề mặt lõi hạt chưa phản ứng.

Với phản ứng không thuận nghịch, quá trình khuếch tán qua lớp phim khí kiểm soát thì $C_{A_r} = C_{A_c} = 0$.

Từ phương trình lượng hóa học, ta có $dN_B = b dN_A$ nên biểu thức vận tốc có thể viết là:

$$\begin{aligned} -r_B'' &= \frac{-1}{S_0} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} \\ &= b k_k (C_{A_k} - C_{A_r}) = b k_k C_{A_k} = \text{const} \end{aligned} \quad (8.1)$$

trong đó k_k là hệ số truyền khối của A trong pha khí, m/s .

Nếu đặt ρ_B là khối lượng riêng mol của B, ta được:

$$N_B = \rho_B V_h = \rho_B \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) \quad (8.2)$$

với V_h là thể tích của một hạt rắn hình cầu. Lấy vi phân (8.2):

$$dN_B = b dN_A = \rho_B dV_h = 4\rho_B \pi r_c^2 dr_c \quad (8.3)$$

thay (8.3) vào (8.1), ta được biểu thức vận tốc biểu diễn sự biến thiên của bán kính lõi chưa phản ứng theo thời gian:

$$-r_B'' = \frac{-1}{S_0} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = b k_k C_{A_k} \quad (8.4)$$

Sắp xếp lại (8.4) và lấy tích phân:

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = b k_k C_{A_k} \int_0^t dt$$

hay:
$$t = \frac{\rho_B R}{3b k_k C_{A_k}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (8.5)$$

Nếu đặt θ là thời gian để hạt rắn phản ứng hoàn toàn, nghĩa là $r_c = 0$ cho phương trình (8.5), ta có:

$$\theta = \frac{\rho_B R}{3b k_k C_{A_k}} \quad (8.6)$$

từ đó suy ra:
$$\frac{t}{\theta} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (8.7)$$

và độ chuyển hóa của hạt rắn là:

$$1 - X_B = \frac{(\text{thể tích lõi chưa chuyển hóa})}{(\text{thể tích ban đầu của hạt})} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (8.8)$$

do đó:
$$\frac{t}{\theta} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \quad (8.9)$$

Thường thì quá trình khuếch tán qua lớp phim khí chỉ kiểm soát ở giai đoạn đầu của phản ứng khi sản phẩm chưa thành lập. Ngay khi sản phẩm tạo thành một lớp, trở lực qua lớp tro sẽ trở thành chủ yếu.

2- Quá trình khuếch tán qua lớp tro kiểm soát (H.8.6)

Trong trường hợp này việc phân tích thiết lập phương trình vận tốc là khá phức tạp vì lõi chưa chuyển hóa càng lúc càng co lại đưa đến bề dày của lớp tro ngày càng tăng lên, nghĩa là trở lực của lớp tro tăng theo thời gian. Ta chia quá trình này thành hai giai đoạn:

1- Giai đoạn 1

Ở giai đoạn này có thể xem lõi không thay đổi, trong khi A khuếch tán qua lớp tro để vào bên trong. Điều này không có gì là quá đáng, vì A có thể di chuyển qua lớp tro với vận tốc gấp cả ngàn lần vận tốc lõi co rút (tương ứng với tỉ số khối lượng riêng của chất rắn và chất khí). Do đó gradient nồng độ A qua lớp tro không đổi theo thời gian. Ở trạng thái ổn định này, vận tốc phản ứng sẽ tương ứng với vận tốc khuếch tán qua bất kỳ mặt cầu nào của lớp tro.

$$\frac{-dN_A}{dt} = 4\pi R^2 J_{AR} = 4\pi r^2 J_A = 4\pi r_c^2 J_{AC} = \text{const} \quad (8.10)$$

Để biểu diễn thông lượng khuếch tán của A qua lớp tro, ta áp dụng định luật Fick cho trường hợp khuếch tán đẳng mol nghịch chiều. Vì thông lượng và gradient nồng độ biến thiên cùng chiều nên:

$$J_A = D_{Ae} \frac{dC_A}{dr} \quad (8.11)$$

trong đó D_{Ae} là hệ số khuếch tán hiệu dụng của tác chất khí qua lớp tro, m^2/s . Thường thì khó xác định trước giá trị của đại lượng này vì tính chất của lớp tro rất nhạy với sự hiện diện của lượng nhỏ chất

không tinh khiết trong chất rắn và sự biến đổi của môi trường xung quanh hạt.

Kết hợp (8.10) và (8.11):

$$\frac{-dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_{Ae} \frac{dC_A}{dr} = \text{const} \quad (8.12)$$

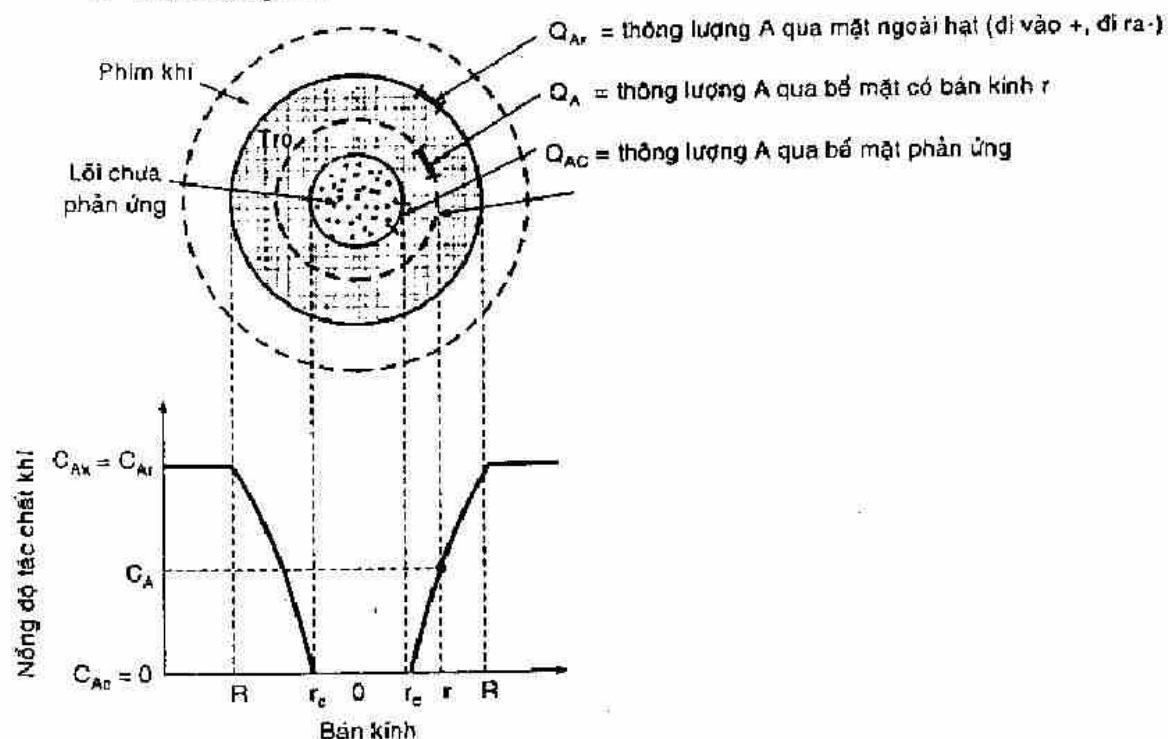
Lấy tích phân (8.12) qua lớp tro với r biến thiên từ bán kính R đến r_c

$$\frac{-dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_{Ae} \int_{C_{A_k}=C_{Ar}}^{C_{AC}=0} dC_A$$

ta được
$$\frac{-dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_{Ae} (C_{A_k} - C_{A_r}) \quad (8.13)$$

Biểu thức (8.13) biểu diễn điều kiện của phản ứng tại thời điểm bất kỳ.

2- Giai đoạn 2



Hình 8.6: Hạt phản ứng khi khuếch tán qua lớp tro là trở lực kiểm soát

Trong giai đoạn này ta đặt kích thước lõi chưa phản ứng thay đổi theo thời gian. Lõi càng lúc càng giảm kích thước trong lúc đó bề dày lớp tro tăng, do đó làm giảm thông lượng khuếch tán của A.

Phương trình vận tốc bây giờ chứa ba biến số t , N_A , r_c do đó phải khử bớt 1 biến số theo hai biến số kia trước khi lấy tích phân.

Thay (8.3) vào (8.13), tách biến số và lấy tích phân, ta được:

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = bD_{Ae}C_{A_k} \int_0^t dt$$

hay:
$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_{Ae}C_{A_k}} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (8.14)$$

Thời gian cần thiết để lõi chuyển hóa hoàn toàn, $r_c = 0$

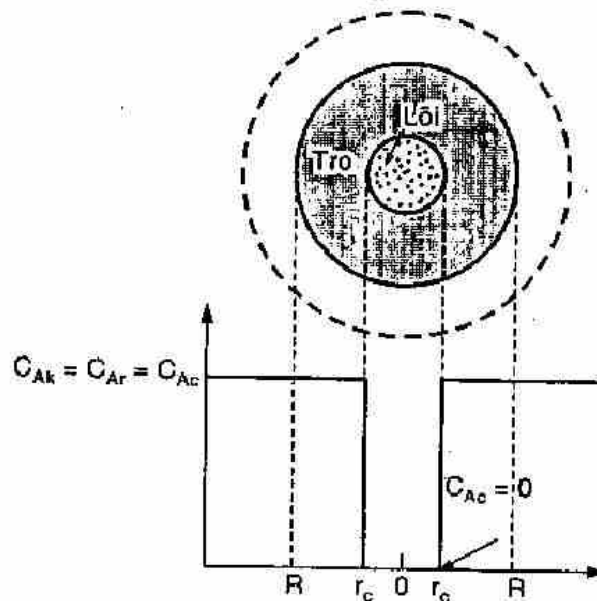
$$\theta = \frac{\rho_B R^2}{6bD_{Ae}C_{A_k}} \quad (8.15)$$

và:
$$\frac{t}{\theta} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (8.16)$$

hay theo độ chuyển hóa, từ biểu thức định nghĩa theo (8.8)

$$\frac{t}{\theta} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (8.17)$$

3- Phản ứng hóa học là giai đoạn kiểm soát (H.8.7)



Hình 8.7: Hạt phản ứng khi phản ứng hóa học trên bề mặt lõi là giai đoạn phản ứng

Trong trường hợp này, phản ứng không chịu ảnh hưởng của lớp tro mà chỉ phụ thuộc vào bề mặt ngoài của lõi hay $S_c = 4\pi r_c^2$. Do đó

biểu thức vận tốc phản ứng được cho bởi các phương trình (8.1), (8.2) và (8.3).

$$\frac{-1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_r C_{A_k} \quad (8.18)$$

với k_r là hằng số vận tốc phản ứng bậc 1 xảy ra trên bề mặt lõi, m/s .

Kết hợp (8.18) với (8.3) ta được:

$$\frac{-1}{4\pi r_c^2} \rho_B \cdot 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk_r C_{A_k} \quad (8.19)$$

hay:
$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk_r C_{A_k} \int_0^t dt$$

suy ra:
$$t = \frac{\rho_B}{bk_r C_{A_k}} (R - r_c) \quad (8.20)$$

Thời gian cần thiết để phản ứng hoàn toàn ($r_c = 0$) là:

$$\theta = \frac{\rho_B R}{bk_r C_{A_k}} \quad (8.21)$$

và:
$$\frac{t}{\theta} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (8.22)$$

4- Biểu thức vận tốc trong trường hợp tổng quát (kết hợp các trở lực)

Các biểu thức liên hệ độ chuyển hóa với thời gian ở trên được xác định khi từng trở lực kiểm soát quá trình phản ứng của hạt rắn. Tuy nhiên ảnh hưởng của từng trở lực thay đổi theo độ chuyển hóa, do đó để một loại trở lực kiểm soát trong suốt quá trình phản ứng là không hợp lý.

Các trở lực trên đây xảy ra nối tiếp nhau, tuyến tính theo nồng độ, do đó việc kết hợp các trở lực này khi chúng tác động đồng thời lên quá trình phản ứng là tương đối đơn giản. Ta có thể kết hợp các trở lực này theo hai cách sau:

1- Thời gian cần thiết để đạt đến một độ chuyển hóa nào đó là tổng thời gian cần thiết để vượt qua từng trở lực, hay:

$$t_t = t_{phim} + t_{tro} + t_{lõi} \quad (8.23)$$

hay khi chuyển hóa hoàn toàn

$$\theta_t = \theta_{phim} + \theta_{tro} + \theta_{lõi} \quad (8.24)$$

2- Kết hợp các trở lực riêng là để cho biểu thức vận tốc tổng quát như sau:

$$r_A^* = -\frac{1}{S_o} \frac{dN_A}{dt} = \frac{bC_A}{\frac{1}{k_k} + \frac{R(R-r_c)}{r_c D_{Ae}} + \frac{R^2}{r_c^2 k_r}} \quad (8.25)$$

hay:

$$\frac{-dr_c}{dt} = \frac{bC_A/\rho_B}{\underbrace{\frac{r_c^2}{R^2 k_k}}_{\text{phim khí}} + \underbrace{\frac{(R-r_c)r_c}{RD_{Ae}}}_{\text{tro}} + \underbrace{\frac{1}{k_r}}_{\text{lõi}}} \quad (8.26)$$

Ta thấy rằng trở lực thay đổi theo r_c nghĩa là theo sự tiến triển của phản ứng. Từ lúc hạt rắn bắt đầu phản ứng cho đến khi phản ứng hoàn toàn thì trở lực trung bình của ba giai đoạn là:

$$-\frac{1}{S_o} \frac{dN_A}{dt} = \bar{k}_r C_A = \frac{C_A}{\frac{1}{k_k} + \frac{R}{2D_{Ae}} + \frac{3}{k_r}} \quad (8.27)$$

8.4 VẬN TỐC PHẢN ỨNG VỚI HẠT CẦU CO RÚT

Khi không có lớp tro tạo nên trong quá trình phản ứng, như hạt than nguyên chất cháy trong không khí, hạt phản ứng co rút dần và cuối cùng tiêu hủy. Quá trình được trình bày trên hình 8.8. Với mô hình này phản ứng xảy ra theo ba giai đoạn nối tiếp nhau.

1- Khuếch tán của tác chất A từ dòng khí qua lớp phim khí đến bề mặt của hạt rắn.

2- Phản ứng xảy ra trên bề mặt giữa tác chất A và chất rắn.

3- Khuếch tán của sản phẩm phản ứng từ bề mặt chất rắn qua lớp phim khí trở lại dòng khí

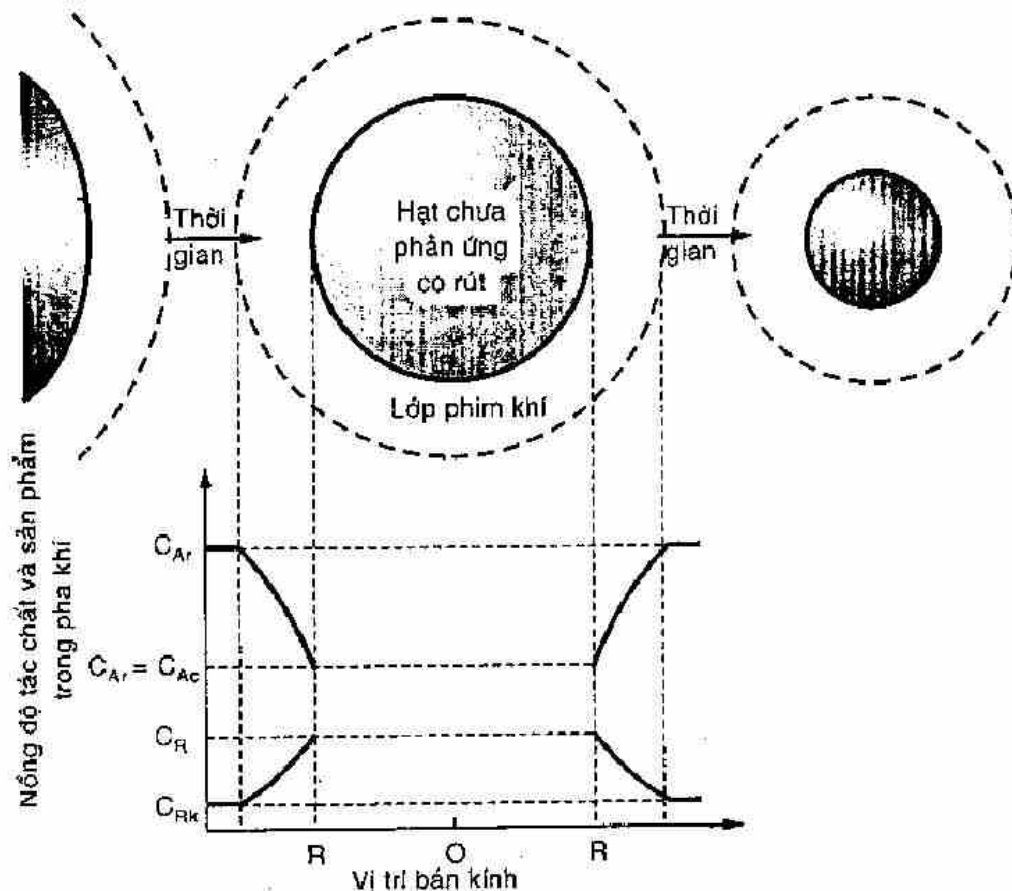
Với hạt có kích thước giống nhau, các trở lực sẽ lần lượt được xét riêng biệt.

1- Quá trình khuếch tán qua lớp phim khí là trở lực kiểm soát

Trở lực của lớp phim tại bề mặt hạt phụ thuộc vào nhiều yếu tố như vận tốc tương đối giữa hạt và lưu chất, kích thước hạt và các tính chất của lưu chất. Các yếu tố này được kết hợp với các phương

thức tiếp xúc pha khác nhau như cột chêm, lưu hóa, và hạt rắn rơi tự do. Ví dụ, quá trình truyền khối của một cấu tử có phân mol y trong lưu chất đến hạt rắn rơi tự do được biểu diễn theo phương trình sau:

$$\frac{k_k d_h \gamma}{D_A} = 2,0 + 0,6(Sc)^{1/3} (Re)^{1/2} = 2,0 + 0,6 \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \left(\frac{d_h u \rho}{\mu} \right)^{1/2} \quad (8.28)$$



Hình 8.8: Nồng độ tác chất sản phẩm khi hạt co rút theo phản ứng
 $A_{(k)} + bB_{(r)} \rightarrow rR_{(k)}$

Trong quá trình phản ứng hạt thay đổi kích thước, như vậy k_k cũng thay đổi. Tổng quát, k_k tăng khi tăng vận tốc khí và hạt nhỏ. Ví dụ (H.8.12) và (8.28) cho:

$$k_k \sim \frac{1}{d_h} \quad \text{với } d_h \text{ và } u \text{ nhỏ} \quad (8.29)$$

$$k_k \sim \frac{u^{1/2}}{d_h^{1/2}} \quad \text{với } d_h \text{ và } u \text{ lớn} \quad (8.30)$$

Phương trình (8.21) biểu diễn các hạt tuân theo định luật Stoke. Tại thời điểm khi hạt có kích thước ban đầu R_0 co lại còn R , ta có thể viết:

$$dN_B = \rho_B dV = 4\pi\rho_B R^2 dR$$

tương tự như (8.4) ta có:

$$-\frac{1}{S_o} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B 4\pi R^2}{4\pi R^2} \frac{dR}{dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = bk_k C_{A_k} \quad (8.31)$$

Theo định luật Stoke, (8.28) thu gọn còn:

$$k_k = \frac{2D_A}{d_h \gamma} = \frac{D_A}{R_y} \quad (8.32)$$

Kết hợp (8.23) và (8.24) rồi lấy tích phân:

$$\int_{R_o}^R R dR = \frac{bC_{A_k} D_A}{\rho_B \gamma}$$

hay:
$$t = \frac{\rho_B \gamma R_o^2}{2bC_{A_k} D_A} \left[1 - \left(\frac{R}{R_o} \right)^2 \right]$$

Thời gian để hạt phản ứng hoàn toàn, $R = 0$, là:

$$\theta = \frac{\rho_B \gamma R_o^2}{2bC_{A_k} D_A} \quad (8.33)$$

và độ chuyển hóa của hạt là:

$$\frac{t}{\theta} = 1 - \left(\frac{R}{R_o} \right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (8.34)$$

Biểu thức liên hệ kích thước hạt theo thời gian cho các hạt nhỏ co rút kích thước theo chế độ Stoke khi chuyển động trong lưu chất được trình bày trên hình 8.9 và 8.10 và biểu diễn khá tốt cho các trường hợp hạt rắn nhỏ hoặc hạt lưu chất nhỏ chảy trong dòng khí.

2- Phản ứng hóa học là trở lực kiểm soát

Khi phản ứng hóa học kiểm soát, trong trường hợp này biểu thức giống như các biểu thức (8.20) đến (8.22).

8.5 XÁC ĐỊNH TRỞ LỰC KIỂM SOÁT VẬN TỐC

Động học và các giai đoạn kiểm soát vận tốc phản ứng rắn - lưu chất thu gọn lại là vấn đề độ chuyển hóa của hạt chịu ảnh hưởng như thế nào bởi cỡ hạt và nhiệt độ phản ứng. Những số liệu này có thể nhận được bằng nhiều cách phụ thuộc vào phương tiện và vật liệu có sẵn. Sau đây là một số tiêu chuẩn để xác định giai đoạn kiểm soát vận tốc bằng thực nghiệm.

1- Nhiệt độ

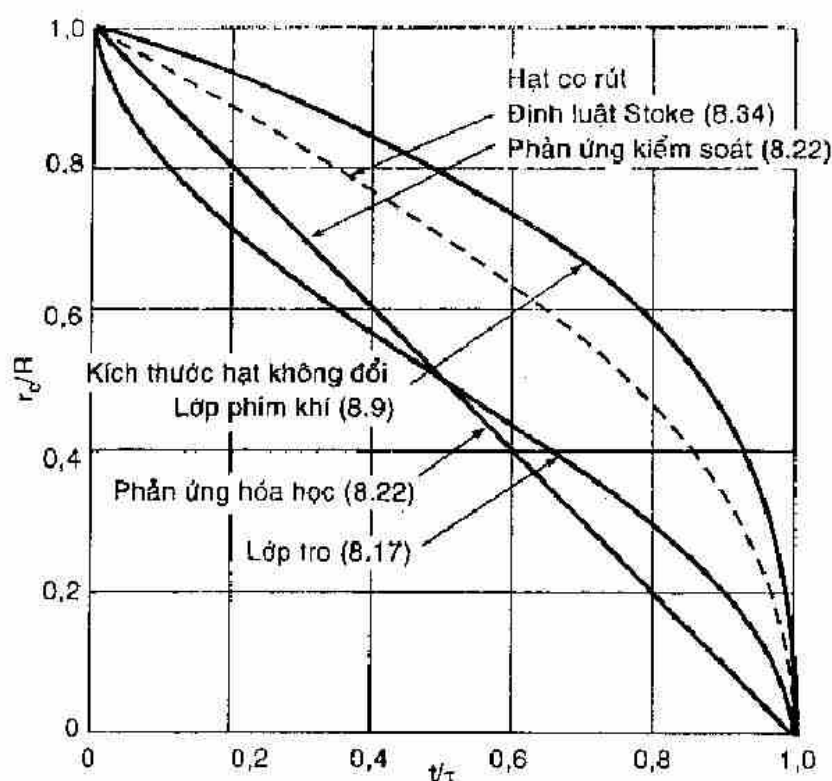
Giai đoạn phản ứng hóa học thường nhạy hơn nhiều với sự biến thiên nhiệt độ so với các giai đoạn vật lý khác. Do đó thực hiện thí nghiệm ở các nhiệt độ khác nhau sẽ giúp cho ta phân biệt giữa quá trình hóa học và quá trình vật lý (khuếch tán qua lớp phim khí và khuếch tán qua lớp tro).

Bảng 8.1: Biểu thức độ chuyển hóa theo thời gian cho các hạt có hình dạng khác nhau

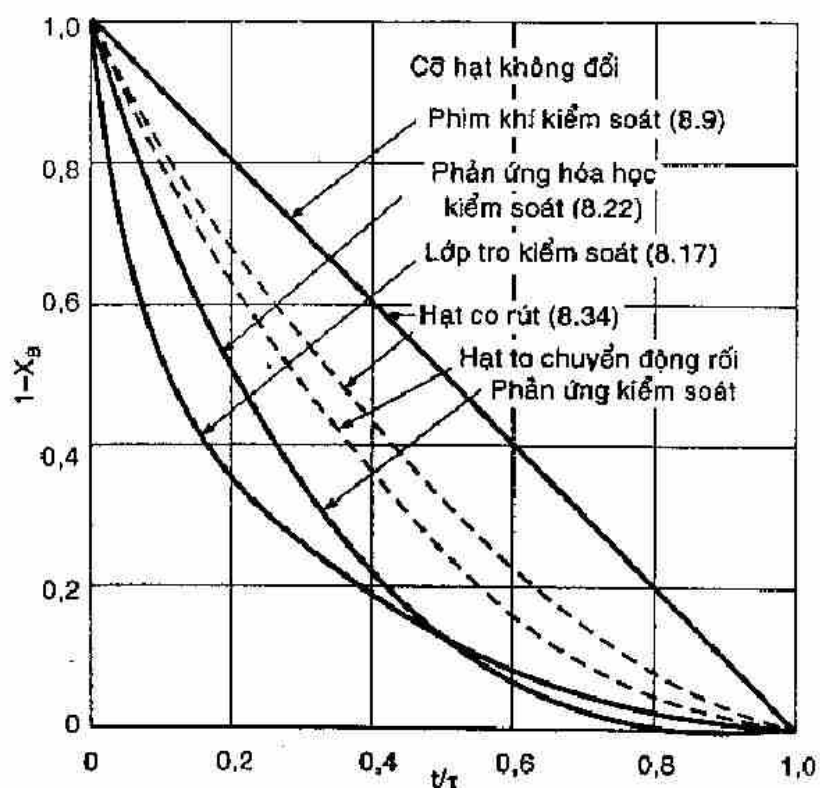
		Lớp phim kiểm soát	Lớp tro kiểm soát	Phản ứng kiểm soát
Hạt có kích thước không đổi	Đĩa phẳng $X_B = 1 - \frac{l}{L}$	$\frac{t}{\theta} = X_B$ $\theta = \frac{\rho_B L}{bk_k C_{A_k}}$	$\frac{t}{\theta} = X_B^2$ $\theta = \frac{\rho_B L^2}{2bD_{A_0} C_{A_k}}$	$\frac{t}{\theta} = X_B$ $\theta = \frac{\rho_B L}{bk_r C_{A_k}}$
	Hình trụ $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\theta} = X_B$ $\theta = \frac{\rho_B R}{2bk_k C_{A_k}}$	$\frac{t}{\theta} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $\theta = \frac{\rho_B R^2}{4bD_{A_0} C_{A_k}}$	$\frac{t}{\theta} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\theta = \frac{\rho_B R}{bk_r C_{A_k}}$
	Hình cầu $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\theta} = X_B$ $\theta = \frac{\rho_B R}{3bk_k C_{A_k}}$	$\frac{t}{\theta} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ $\theta = \frac{\rho_B R^2}{6bD_{A_0} C_{A_k}}$	$\frac{t}{\theta} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\theta = \frac{\rho_B R}{bk_r C_{A_k}}$
Hạt cầu co rút kích thước	Hạt nhỏ, định luật Stoke	$\frac{t}{\theta} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ $\theta = \frac{\rho_B \gamma R_0^2}{2bD_A C_{A_k}}$	Không có	$\frac{t}{\theta} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\theta = \frac{\rho_B R_0}{bk_r C_{A_k}}$
	Hạt lớn, u không đổi	$\frac{t}{\theta} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\theta = \frac{R_0^{3/2}}{C_{A_k}} (const)$	Không có	$\frac{t}{\theta} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\theta = \frac{\rho_B R_0}{bk_r C_{A_k}}$

2- Thời gian

Ta có thể so sánh kết quả thí nghiệm động học và kết quả lý thuyết cho ở H.8.9 và H.8.10 để biết giai đoạn nào là kiểm soát và giai đoạn do phản ứng kiểm soát là không lớn lắm và có thể lẫn lộn với sai số thí nghiệm.



Hình 8.9: Quá trình phản ứng giữa hạt rắn hình cầu và lưu chất



Hình 8.10: Độ chuyển hóa của hạt rắn hình cầu theo thời gian phản ứng cho phản ứng rắn - lưu chất

Các đường cong độ chuyển hóa - thời gian như hình 8.9 và H.8.10 có thể được vẽ cho các dạng hạt rắn khác bằng cách dùng các phương trình trong bảng 8.1.

3- Cỡ hạt rắn

Làm thí nghiệm với các cỡ hạt rắn khác nhau và xác định thời gian phản ứng để đạt đến cùng một độ chuyển hóa cho các hạt có cỡ khác nhau, ta được:

$t \propto R^{1.5-2.0}$ khi trở lực khuếch tán qua lớp phim khí là giai đoạn kiểm soát (số mũ giảm khi số Reynolds tăng) (8.35)

$t \propto R^2$ khi trở lực khuếch tán qua lớp tro kiểm soát (8.36)

$t \propto R$ khi phản ứng hóa học kiểm soát (8.37)

Như vậy các thí nghiệm động học với cỡ hạt khác nhau sẽ phân biệt được giữa giai đoạn phản ứng hóa học và giai đoạn vật lý.

4- Phân biệt trở lực qua lớp tro và lớp phim khí

Nếu lớp tro được thành lập rắn, cứng, không xốp thì thường là lớp phim, khí không kiểm soát mà là lớp tro kiểm soát. Như vậy trong trường hợp này, có thể bỏ qua trở lực của lớp phim khí. Ngoài ra trở lực qua lớp tro không chịu ảnh hưởng bởi sự thay đổi vận tốc của dòng khí.

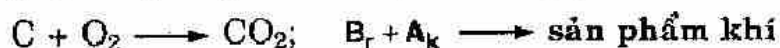
5- Tiên đoán trở lực của lớp phim

Độ lớn của trở lực qua lớp phim khí có thể được tính theo (8.20) khi trở lực qua lớp phim khí là giai đoạn kiểm soát.

6- Trở lực tổng quát theo trở lực thành phần

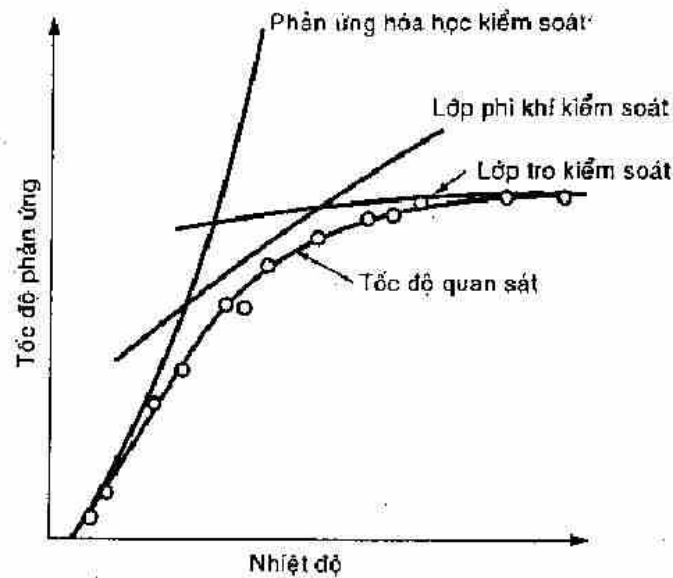
Nếu ta vẽ các hệ số trở lực thành phần là hàm số theo nhiệt độ như hình 8.11 thì hệ số tổng quát theo (8.25), (8.26) không thể lớn hơn các hệ số thành phần.

Ví dụ xét phản ứng cháy của các hạt than nguyên chất với oxygen

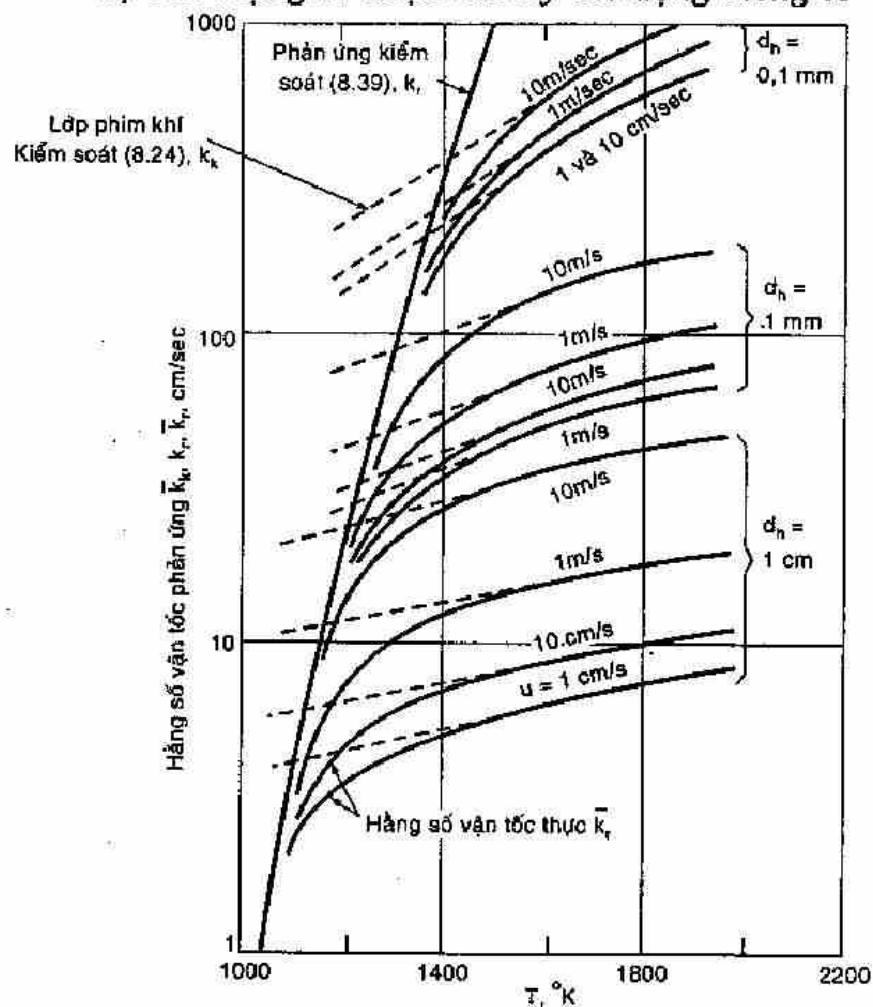


với phương trình vận tốc là:

$$-\frac{1}{S_o} \cdot \frac{dN_B}{dt} = \frac{-1}{4\pi R^2} \cdot 4\pi R^2 \rho_B \frac{dR}{dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = \bar{k}_r C_A$$



Hình 8.11: Do mối quan hệ nối tiếp của các trở lực nên tốc độ tổng quát (quan sát được) không bao giờ lớn hơn tốc độ của một giai đoạn bất kỳ tác động riêng lẻ



Hình 8.12: Tốc độ chảy của các hạt than nguyên chất

Vì trong quá trình phản ứng không tạo thành lớp tro nên ở đây sử dụng mô hình hạt co rút với hai trở lực. Ta có trở lực tổng quát:

$$\frac{1}{\bar{k}_r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_k}$$

trong đó k_k được cho bởi (8.20) còn k_r được cho bởi biểu thức sau:

$$-\frac{1}{S_o} \cdot \frac{dN_B}{dt} = \frac{4,32 \times 10^{11} C_{A_k}}{\sqrt{T}} e^{-(44.000 \text{ cal})/RT} = k_r C_{A_k} \quad (8.38)$$

với T tính theo độ K và C_{A_k} tính theo *mol/lit*. Giảm đồ hình 8.12 cho ta xác định $\bar{k}_r$ với những giá trị khác nhau của các biến số hệ thống. Chú ý khi trở lực khuếch tán qua lớp phim kiểm soát, phản ứng tương đối không nhạy với nhiệt độ nhưng phụ thuộc vào cỡ hạt và vận tốc tương đối giữa hạt và lưu chất. Điều này được biểu diễn bởi một họ đường thẳng gần song song và nằm ngang.

Ví dụ 8.1: 1- Nung quặng ZnS dưới dạng các hạt hình cầu đường kính 2 mm trong một dòng khí oxygen 8% ở 900°C. Phản ứng xảy ra theo phương trình lượng hóa học như sau



Giả sử phản ứng xảy ra theo mô hình lõi chưa chuyển hóa, tính thời gian cần thiết để chuyển hóa toàn bộ hạt và xác định quá trình nào kiểm soát.

2- Lập lại tính toán trên với đường kính hạt 0,1 mm. Số liệu:

Khối lượng riêng của hạt rắn: 4,13 g/cm³

Hằng số vận tốc phản ứng: $k_r = 2 \text{ cm/s}$; áp suất = 1 at

Hệ số khuếch tán: $D_A = 0,08 \text{ cm}^2/\text{s}$

Giải: 1- Giả sử lớp phim khí không tạo nên trở lực nào cho quá trình khuếch tán oxygen nghĩa là chỉ có trở lực của lớp tro và phản ứng ảnh hưởng lên phương trình vận tốc. Theo (8.27) trở lực trung bình từ lúc bắt đầu phản ứng cho đến khi hoàn tất là:

$$\frac{1}{\bar{k}_r} = \frac{R}{2D_A} + \frac{3}{k_r} = \frac{0,1}{2 \times 0,08} + \frac{3}{2} = 0,625 + 1,5 = 2,125 \text{ s/cm}$$

Như vậy độ lớn của hai trở lực này có thể xem là tương đương và thời gian phản ứng hoàn tất cho bởi: $\theta_t = \theta_{tro} + \theta_{lõi}$

Phương trình (8.15) cho: $\theta_{tro} = \frac{\rho_B R^2}{6bD_A C_{A_k}}$

Phân tử lượng của ZnS là 97,45 g/mol. Do đó:

$$\rho_B = \frac{4,13 \text{ g/cm}^3}{97,45 \text{ g/mol}} = 0,0424 \text{ mol/cm}^3$$

Pha khí giả sử là khí lý tưởng

$$C_{A_k} = \frac{1 \text{ mol}}{22400 \text{ cm}^3} \cdot \frac{273 \text{ K}}{(900 + 273) \text{ K}} \cdot 0,08 = 8,3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$n = 2,3$ do đó

$$\theta_{tro} = \frac{0,0424 \times 0,1^2}{6(2/3)0,08 \times 8,3 \times 10^{-7}} = 1596,4 \text{ s}$$

Phương trình (8.21) cho

$$\theta_{lõi} = \frac{\rho_B R}{bk_r C_{A_k}} = \frac{0,0424 \times 0,1}{(2/3) \times 2 \times 8,3 \times 10^{-7}} = 3831,3 \text{ s}$$

Vậy $\theta_t = \theta_{tro} + \theta_{lõi} = 1596,4 + 3831 = 5427,7 \text{ s}$

2- Với $R = 0,05 \text{ cm}$

$$\frac{1}{k_r} = \frac{0,005}{2 \times 0,08} + \frac{3}{2} = 0,03125 + 1,5$$

Như vậy trở lực của phản ứng gấp $\frac{1,5}{0,03125} = 48$ lần trở lực của lớp tro. Do đó xem như trở lực khuếch tán qua lớp tro không đáng kể.

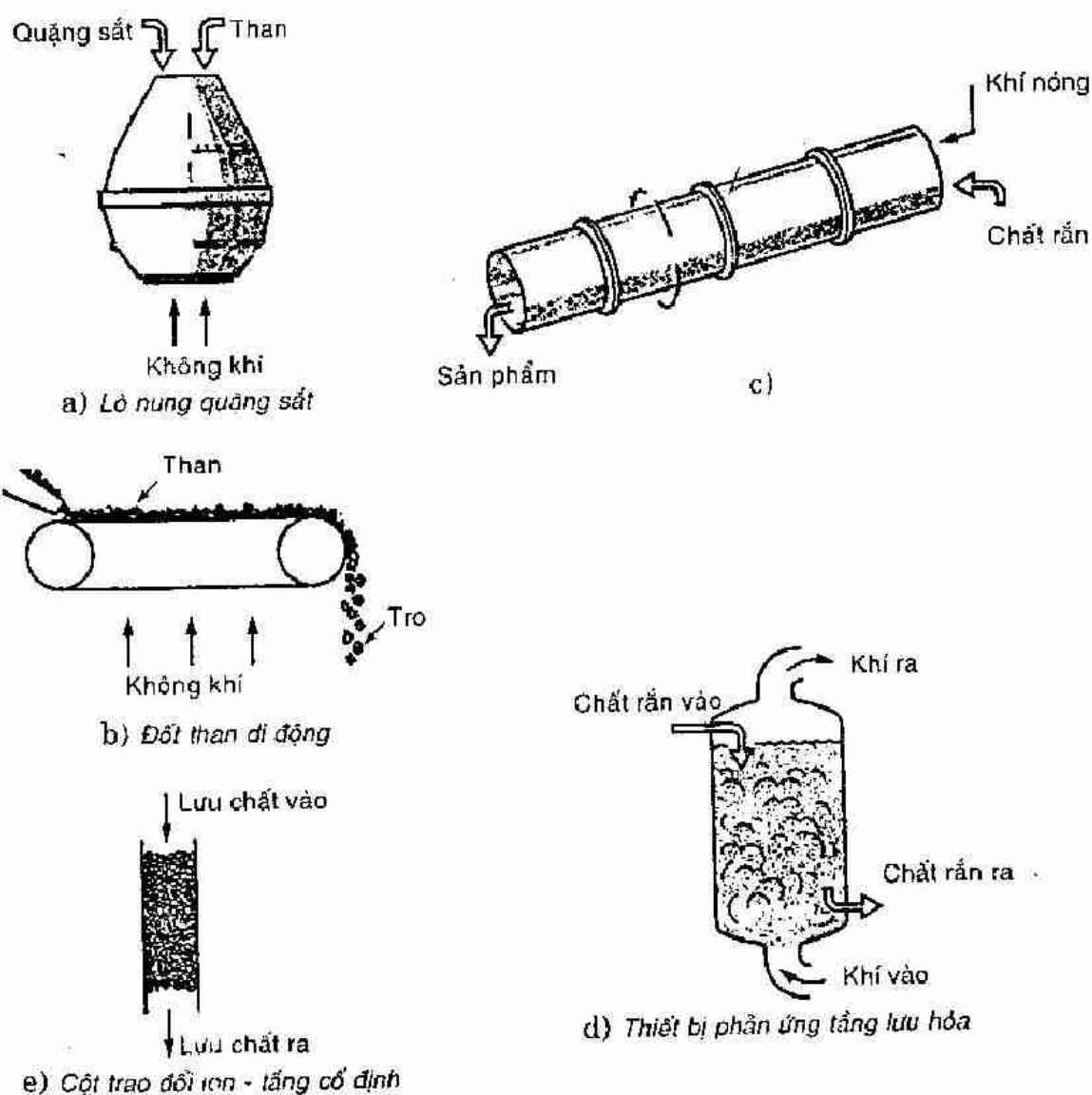
$$\theta_t = \theta_{lõi} = \frac{\rho_B R}{bC_{A_k} k_r} = \frac{0,0424 \times 0,005}{(2/3) \times 2 \times 8,3 \times 10^{-7}} = 192 \text{ s}$$

8.6 ÁP DỤNG VÀO THIẾT KẾ

Ba yếu tố chủ yếu chi phối bài toán thiết kế thiết bị phản ứng rắn - lưu chất là:

- Động học phản ứng cho hạt đơn
- Sự phân phối cỡ hạt của pha rắn
- Mô hình dòng chảy, tiếp xúc pha của pha rắn và pha lỏng trong thiết bị phản ứng.

Khi động học phản ứng phức tạp và chưa được biết rõ, sản phẩm tạo nên trong pha lưu chất, nhiệt độ trong hệ thay đổi từ vị trí này sang vị trí khác thì sự phân tích quá trình sẽ trở nên khó khăn và thiết kế dựa nhiều trên kinh nghiệm qua nhiều năm điều hành, cải tiến và thay đổi từng phần nhỏ trên thiết bị phản ứng hiện có. Ở đây ta chỉ xét đến các trường hợp thực tế đã được lý tưởng hóa trong đó động học phản ứng, sự phân phối cỡ hạt và mô hình tiếp xúc pha đã được xác định.



Hình 8.13: Các cách tiếp xúc pha khác nhau trong thiết bị phản ứng rắn - lưu chất (a-c) nghịch chiều, giao chiều, cùng chiều cho dòng chảy ống, (d) dòng khí trung gian, dòng rắn khuấy trộn, (e) quá trình bán liên tục

Sau đây là một vài mô hình tiếp xúc tiêu biểu cho pha rắn - khí:

1- Cả hai pha rắn, khí chuyển động theo mô hình dạng ống. Thành phần của hai pha thay đổi theo vị trí, quá trình thường là không đẳng nhiệt. Mô hình tiếp xúc pha có thể được thực hiện theo nhiều cách: Nghịch chiều (H.8.13a) như trong lò cao, lò nung xi măng; Giao chiều (H.8.13b); Cùng chiều (H.8.13c) như thiết bị sấy polymer.

2- Pha rắn chuyển động theo mô hình khuấy trộn như trong thiết bị phản ứng tầng lưu hóa (H.8.13d). Pha khí chuyển động theo dạng trung gian giữa dạng ống và dạng khuấy trộn. Do chất rắn có nhiệt dung riêng lớn nên thiết bị dạng này thường được điều hành ở điều kiện đẳng nhiệt.

3- Quá trình bán liên tục như cột trao đổi ion (H.8.13e), trong đó lưu chất được xem như chuyển động dạng ống.

4- Quá trình gián đoạn ví dụ như phản ứng giữa acid với chất rắn.

Bài toán phân tích và thiết kế cho hệ rắn - lưu chất sẽ được đơn giản hóa rất nhiều nếu thành phần pha lưu chất được xem như đồng nhất trong thiết bị phản ứng. Giả sử này chấp nhận được khi tác chất trong pha lưu chất có độ chuyển hóa không quá lớn hay lưu chất có chuyển động khuấy trộn, như trong thiết bị phản ứng tầng lưu hóa. Sau đây là các phương trình tính toán áp dụng cho các trường hợp pha khí có thành phần đồng nhất trong thiết bị phản ứng.

1- Hỗn hợp hạt có một cỡ, chất rắn chuyển động dạng ống, thành phần pha khí đồng nhất

Thời gian tiếp xúc pha hay thời gian phản ứng để đạt độ chuyển hóa của chất rắn được xác định theo các phương trình trong bảng (8.1) tùy thuộc vào loại trở lực nào kiểm soát quá trình.

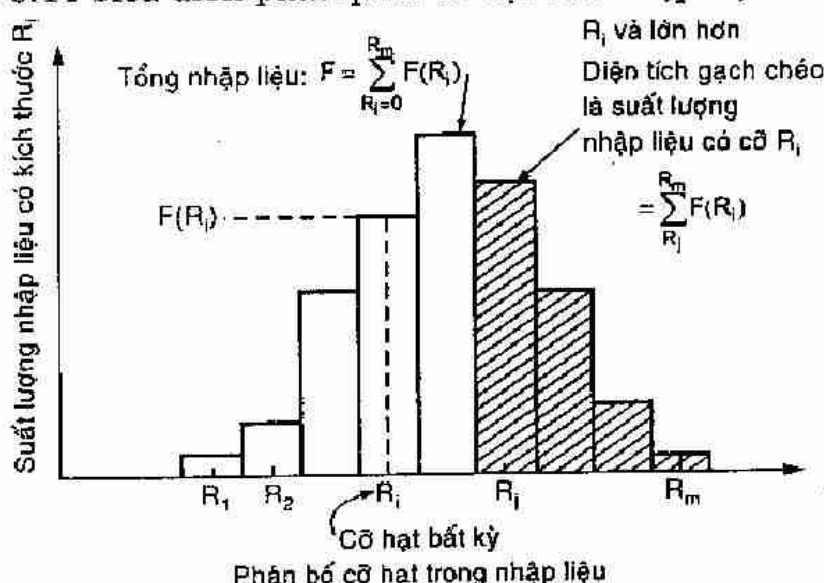
2- Hỗn hợp hạt có kích thước khác nhau nhưng không đổi, chuyển động dạng ống, thành phần pha khí đồng nhất

Xét nhập liệu pha rắn gồm hỗn hợp hạt có kích thước khác nhau. Sự phân phối cỡ hạt này có thể biểu diễn theo hàm phân phối liên tục hoặc gián đoạn, tuy nhiên sử dụng phân phối gián đoạn để phù hợp với kết quả phân tích rây.

Tổng quát đặt F là suất lượng thể tích của nhập liệu rắn (vì khối lượng riêng của chất rắn có thể thay đổi trong quá trình phản ứng), nếu khối lượng riêng của chất rắn không đổi theo thời gian thì F có thể định nghĩa là suất lượng khối lượng. Nếu $F(R_i)$ là suất lượng nhập liệu vào thiết bị phản ứng có kích thước R_i và R_m là kích thước của hạt lớn nhất trong nhập liệu, nhập liệu cho hỗn hợp hạt có kích thước không đổi là:

$$F = \sum_{R_i=0}^{R_m} F(R_i), \text{ cm}^3/\text{s} \text{ hay g/s}$$

Hình 8.14 biểu diễn phân phối cỡ hạt của nhập liệu.



Hình 8.14: Biểu diễn phân phối cỡ hạt của nhập liệu

Nếu thiết bị phản ứng có dạng ống, tất cả hạt rắn đều có cùng thời gian lưu t_0 . Đặt $X_B(R_i)$ là độ chuyển hóa của hạt rắn B có kích thước R_i thì độ chuyển hóa trung bình $\bar{X}_B$ của chất rắn khi rời thiết bị phản ứng sẽ là:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Giá trị trung bình} \\ \text{của phần B} \\ \text{không phản ứng} \end{array} \right] = \sum_{\text{Tất cả các cỡ}} \left[\begin{array}{c} \text{Phản tác chất B} \\ \text{không phản ứng} \\ \text{có kích thước } R_i \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{Phân nhập} \\ \text{liệu có kích} \\ \text{thước } R_i \end{array} \right] \quad (8.39)$$

hay biểu diễn theo ký hiệu

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_i=0}^{R_m} [1 - X_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F}, \quad 0 \leq X_B \leq 1 \quad (8.40)$$

$$\text{hay: } 1 - \bar{X}_B = \sum_{R(t_0=\theta)}^{R_m} [1 - X_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F}$$

trong đó $R(t_0 = \theta)$ là cỡ hạt lớn nhất phản ứng hoàn toàn trong thiết bị phản ứng.

Qua hai phương trình trên (thực chất là giống nhau) ta có những nhận xét sau: Hạt nhỏ hơn thì thời gian để chuyển hóa hoàn toàn ngắn hơn. Tuy nhiên, do các hạt có cùng thời gian lưu t_0 nên các hạt có kích thước nhỏ hơn $R(t_0 = \theta)$ sẽ phản ứng hoàn toàn, do đó X_B của những hạt này sẽ lớn hơn 1. Vậy trong (8.32) sẽ không có giá trị $X_B > 1$. Ngoài ra những hạt trên có R nhỏ hơn $R(t_0 = \theta)$ sẽ không đóng góp vào giá trị phần không phản ứng $1 - \bar{X}_B$.

Các số hạng $R(t_0 = \theta)$ và $1 - \bar{X}_B(R_i)$ trong phương trình (8.40) được xác định bởi các biểu thức động học thích hợp.

Ví dụ 8.2: Một nhập liệu gồm: 30% hạt có bán kính 50μ ; 40% hạt có bán kính 100μ ; 30% hạt có bán kính 200μ . Được cho vào liên tục trong thiết bị phản ứng dạng ống để phản ứng với pha khí. Thời gian phản ứng đã được xác định trước lần lượt là 5ph, 10ph và 20ph để phản ứng hoàn toàn ba cỡ hạt trên. Tính độ chuyển hóa của hỗn hợp chất rắn nếu thời gian lưu trong thiết bị phản ứng là 8ph.

Giải: Từ đầu bài, xem chất rắn chuyển động theo mô hình dạng ống với $t_0 = 8ph$, nồng độ pha khí xem như đồng nhất trong cả thiết bị phản ứng. Áp dụng (8.40) cho hỗn hợp nhập liệu:

$$1 - \bar{X}_B = [1 - X_B(50\mu)] \frac{F(50\mu)}{F} + [1 - X_B(100\mu)] \frac{F(100\mu)}{F} + [1 - X_B(200\mu)] \frac{F(200\mu)}{F}$$

$$\text{với: } \frac{F(50\mu)}{F} = 0,3 \quad \text{và} \quad \theta(50\mu) = 5 \text{ ph}$$

$$\frac{F(100\mu)}{F} = 0,4 \quad \theta(100\mu) = 10 \text{ ph}$$

$$\frac{F(200\mu)}{F} = 0,3 \quad \theta(200\mu) = 20 \text{ ph}$$

vì thời gian phản ứng hoàn toàn của ba cỡ hạt tỉ lệ với kích thước hạt

$$R_1 : R_2 : R_3 = \theta_1 : \theta_2 : \theta_3$$

nên xem như giai đoạn phản ứng hóa học là giai đoạn kiểm soát quá trình, theo (8.22):

$$[1 - X_B(R_i)] = (1 - \frac{t_i}{\theta})^3$$

thay các giá trị đã biết vào biểu thức trên để tính $1 - \bar{X}_B$

$$1 - \bar{X}_B = (1 - \frac{8ph}{10ph})_{R=100\mu} 0,40 + (1 - \frac{8ph}{20ph})_{R=200\mu} 0,30 = 0,0032 + 0,0648 = 0,068$$

Như vậy phần chất rắn chuyển hóa là 93,2%. Những hạt có kích thước $R = 50$ (đã chuyển hóa hoàn toàn và không kể vào đây).

3. Hỗn hợp hạt có một kích thước không đổi, chuyển động theo mô hình dạng khuấy trộn, thành phần pha khí đồng nhất

Xét thiết bị phản ứng có dạng như hình 8.13d với suất lượng vào và ra khỏi thiết bị phản ứng của pha khí và pha rắn là không đổi, nồng độ pha khí đồng nhất trong thiết bị và pha rắn chuyển động theo mô hình dạng khuấy trộn.

Độ chuyển hóa X_B của một hạt tác chất tùy thuộc vào thời gian lưu của hạt trong thiết bị và loại trở lực kiểm soát quá trình. Tuy nhiên thời gian lưu không giống nhau cho tất cả các hạt, do đó độ chuyển hóa đạt được xem như là trung bình cho tất cả hạt rắn $\bar{X}_B$. Như vậy dòng chất rắn ra khỏi thiết bị phản ứng.

$$\left[\begin{array}{l} \text{Giá trị trung} \\ \text{bình của phần} \\ \text{tác chất B chưa} \\ \text{chuyển hóa} \end{array} \right] = \sum_{\substack{\text{Hạt có các} \\ \text{thời gian lưu} \\ \text{khác nhau}}} \left[\begin{array}{l} \text{Phản tác chất không} \\ \text{chuyển hóa cho những} \\ \text{hạt có thời gian lưu} \\ \text{giữa } t \text{ và } t + dt \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{Phân dòng ra có} \\ \text{thời gian lưu trong} \\ \text{thiết bị phản ứng} \\ \text{giữa } t \text{ và } t + dt \end{array} \right]$$

$$\text{hay: } 1 - \bar{X}_B = \int_0^{\theta} (1 - X_B) E(t) dt, \quad X_B \leq 1$$

Biểu thức được viết lại để loại ra các hạt có thời gian lưu lớn hơn thời gian cần thiết để phản ứng hoàn toàn.

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\theta} (1 - X_B) E dt \quad (8.41)$$

trong đó E là hàm phân phối thời gian lưu của hạt rắn trong dòng ra được xác định như sau:

Với hỗn hợp chuyển động khuấy trộn với thời gian lưu trung bình $\bar{E}$, ta có:

$$E(t) = \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}}$$

Như vậy nếu hỗn hợp hạt có cùng một kích cỡ và phản ứng hoàn toàn trong thời gian θ

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\theta} (1 - X_B) \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt \quad (8.43)$$

Biểu thức trên có thể được lấy tích phân với các trở lực khác nhau kiểm soát quá trình.

a) Trở lực khuếch tán qua lớp phim khí kiểm soát quá trình

Kết hợp (8.9) và (8.43) ta được:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\theta} \left(1 - \frac{t}{\theta}\right) \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt \quad (8.44)$$

lấy tích phân từng phần $\bar{X}_B = \frac{\bar{t}}{\theta} (1 - e^{-\theta/\bar{t}})$

hay dạng tương đương, thường là t/θ lớn,

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{2} \frac{\theta}{\bar{t}} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\theta}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\theta}{\bar{t}}\right)^3 - \dots \quad (8.45)$$

b) Phản ứng hóa học là giai đoạn kiểm soát quá trình

Kết hợp (8.22) và (8.35):

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\theta} \left(1 - \frac{t}{\theta}\right)^3 \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt \quad (8.46)$$

Tích phân từng phần ta được:

$$\bar{X}_B = 3 \frac{\bar{t}}{\theta} - 6 \left(\frac{\bar{t}}{\theta}\right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{t}}{\theta}\right)^3 (1 - e^{-\theta/\bar{t}})$$

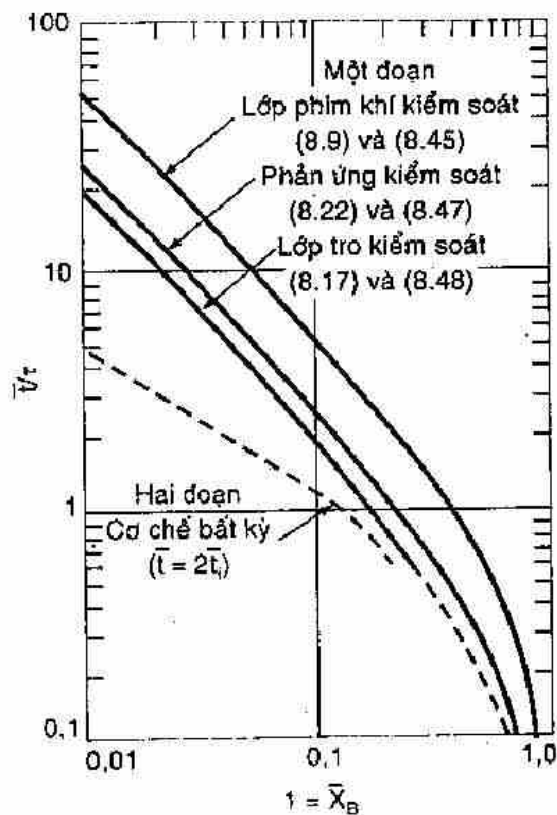
hay dạng tương đương với $\bar{t}/\theta$ lớn:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \frac{\theta}{\bar{t}} - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{\theta}{\bar{t}}\right)^3 - \dots \quad (8.47)$$

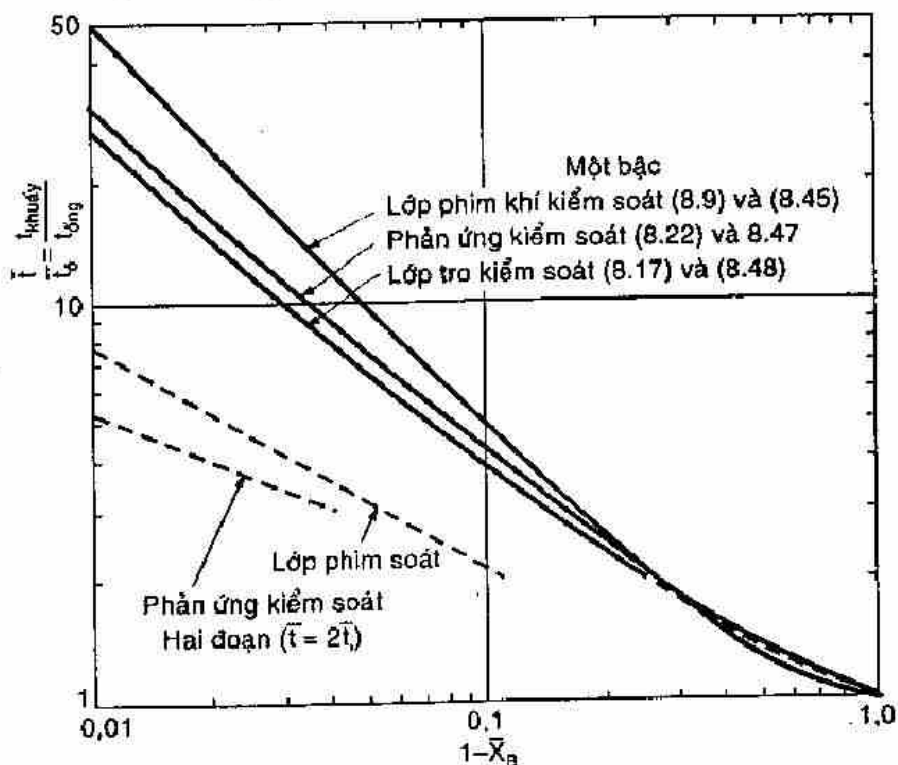
c) Trở lực khuếch tán qua lớp tro kiểm soát quá trình

Kết hợp (8.17) và (8.43) ta được biểu thức sau:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5} \frac{\theta}{\bar{t}} - \frac{19}{420} \left(\frac{\theta}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{\theta}{\bar{t}}\right)^3 - 0,00149 \left(\frac{\theta}{\bar{t}}\right)^4 + \dots \quad (8.48)$$



Hình 8.15: Độ chuyển hóa trung bình theo thời gian lưu trung bình trong thiết bị phản ứng khuấy trộn có một cỡ hạt



Hình 8.16: So sánh thời gian lưu giữa thiết bị phản ứng khuấy trộn và dạng ống cho cùng độ chuyển hóa của hạt có cùng cỡ

Hình 8.15 và hình 8.16 trình bày các biểu thức trên dưới dạng đồ thị. Hình 8.16 cho thấy tại độ chuyển hóa cao của chất rắn, thời gian lưu của chất rắn trong bình khuấy lớn hơn trong thiết bị dạng ống.

Ví dụ 8.3: Quá trình nung quặng pyrrhotite (sulfur sắt) được thực hiện bằng cách phân tán hạt quặng trong sợi amian rồi đốt và thấy rằng thời gian để hạt quặng chuyển hóa hoàn toàn liên hệ với bán kính như sau: $\theta \propto R^{1.5}$

Hạt tồn tại dưới dạng hạt cứng trong suốt quá trình phản ứng. Sử dụng thiết bị phản ứng tầng lưu hóa để biến đổi quặng pyrrhotite ra oxide tương ứng. Nhập liệu có cỡ đồng nhất và $\theta = 20 \text{ ph}$, thời gian lưu trung bình trong thiết bị phản ứng là $\bar{t} = 60 \text{ ph}$. Xác định tỉ lệ quặng sulfur ban đầu không bị chuyển hóa.

Giải: Vì hạt sản phẩm cứng được tạo nên trong quá trình phản ứng nên không xét đến trở lực khuếch tán qua lớp phim khí là yếu tố kiểm soát quá trình.

Với phản ứng là giai đoạn kiểm soát: $\theta \propto R$

Với trở lực khuếch tán qua lớp tro là yếu tố kiểm soát: $\theta \propto R^2$

Theo thực nghiệm cho biết $\theta \propto R^{1.5}$ do đó có thể xem như cả hai cơ chế này đều đóng góp vào trở lực của quá trình. Do đó ta tính theo hai giai đoạn kiểm soát trên sẽ lần lượt được giới hạn trên và giới hạn dưới của độ chuyển hóa.

Các hạt rắn trong thiết bị phản ứng tầng lưu hóa chuyển động theo cơ chế khuấy trộn, như vậy nếu phản ứng hóa học là yếu tố kiểm soát quá trình thì theo (8.47) với $\frac{\theta}{\bar{t}} = \frac{20}{60} \frac{1}{3}$ được:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \times \frac{1}{3} - \frac{1}{20} \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{1}{3}\right)^3 - \dots = 0,078$$

Nếu trở lực khuếch tán qua lớp tro là yếu tố kiểm soát quá trình thì theo (8.48) được:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5} \times \frac{1}{3} - \frac{19}{420} \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{1}{3}\right)^3 - \dots = 0,062$$

Như vậy phần nguyên liệu quặng chưa phản ứng là giữa trị số 6,2% và 7,8% hay lấy trung bình: $1 - \bar{X}_B = 0,07$ hay 7%

4- Hỗn hợp hạt có kích thước khác nhau nhưng không đổi, hạt rắn chuyển động theo mô hình khuấy trộn, thành phần pha khí đồng nhất

Xét hệ thống phản ứng như hình 8.17 vì hạt có kích thước không đổi và dòng ra có điều kiện giống điều kiện của tầng đang hoạt động nên ta có sự phân phối cỡ hạt của tầng, nhập liệu và dòng ra là giống nhau, hay:

$$\frac{F(R_i)}{F} = \frac{W(R_i)}{W} \quad (8.49)$$

với: W - lượng vật liệu rắn tổng cộng

$W(R_i)$ - lượng vật liệu rắn có kích thước R_i trong thiết bị phản ứng.

Ngoài ra thời gian lưu trung bình $\bar{t}(R_i)$ của vật liệu có kích thước bất kỳ R_i bằng thời gian lưu trung bình của chất rắn trong tầng.

$$\bar{t} = \bar{t}(R_i) = \frac{W}{F} = \frac{\text{Khối lượng vật liệu rắn trong thiết bị phản ứng}}{\text{Suất lượng vật liệu rắn vào thiết bị phản ứng}} \quad (8.50)$$

Đặt $\bar{X}_B(R_i)$ là độ chuyển hóa trung bình của các hạt có kích thước R_i trong tầng thì theo (8.43) ta có:

$$1 - \bar{X}_B(R_i) = \int_0^{\theta(R_i)} [1 - \bar{X}_B(R_i)] \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt \quad (8.51)$$

Tuy nhiên nhập liệu gồm những hạt có kích thước khác nhau do đó phần B không chuyển hóa của tất cả các cỡ hạt là:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_i=0}^{R_m} [1 - \bar{X}_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F} \quad (8.52)$$

Thay (8.51) vào (8.52) và sau đó lần lượt thay (8.45), (8.47), (8.48) với mỗi cỡ hạt cho từng loại trở lực tương ứng kiểm soát quá trình, ta được.

1- Khuếch tán qua lớp phim khí là quá trình kiểm soát

$$1 - \bar{X}_B = \sum R_m \left[\frac{1}{2} \frac{\theta(R_i)}{\bar{t}} - \frac{1}{3!} \left[\frac{\theta(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \dots \right] \frac{F(R_i)}{F} \quad (8.53)$$

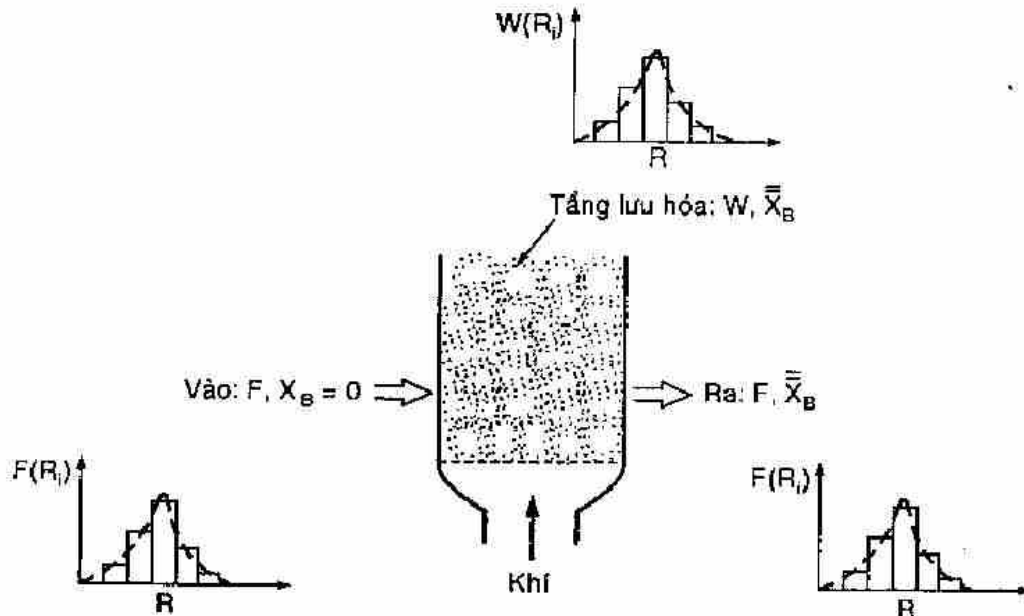
2- Phản ứng hóa học là quá trình kiểm soát

$$1 - \bar{X}_B = \sum R_m \left\{ \frac{1}{4} \frac{\theta(R_i)}{\bar{t}} - \frac{1}{20} \left[\frac{\theta(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \dots \right\} \frac{F(R_i)}{F} \quad (8.54)$$

3- Khuếch tán qua lớp tro là quá trình kiểm soát

$$1 - \bar{X}_B = \sum R_m \left\{ \frac{1}{5} \frac{\theta(R_i)}{\bar{t}} - \frac{19}{420} \left[\frac{\theta(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \dots \right\} \frac{F(R_i)}{F} \quad (8.55)$$

với $\theta(R_i)$ là thời gian để phản ứng hoàn toàn hạt có kích thước R_i .



Hình 8.17: Tầng lưu hóa với một dòng ra, nhập liệu là hỗn hợp hạt.
Sự phân bố cỡ hạt của các dòng và trong tầng là giống nhau.

Ví dụ 8.4: Nhập liệu gồm 30% hạt có bán kính 50μ , 40% hạt có bán kính 100μ , 30% hạt có bán kính 200μ , được cho phản ứng trong tầng lưu hóa hoạt động ổn định. Tầng có đường kính 100 mm và dài 1200 mm . Tác chất pha khí làm tác nhân lưu hóa và ở điều kiện đã được xác định trước thời gian để đạt độ chuyển hóa hoàn toàn cho ba cỡ hạt nhập liệu lần lượt là 5, 10 và 20 ph. Tìm độ chuyển hóa của chất rắn trong thiết bị phản ứng nếu suất lượng nhập liệu là 1 kg chất rắn/ph và tầng lưu hóa chứa 10 kg chất rắn .

Cho biết chất rắn cứng, không biến đổi kích thước và khối lượng trong quá trình phản ứng. Một cyclon thu hồi được dùng để thu hồi những hạt rắn bị lôi cuốn theo dòng khí. Sự biến đổi thành phần của pha khí qua tầng xem như không đáng kể.

Giải: Từ các dữ kiện cho ở đầu bài ta có thể xem tầng lưu hóa như là một thiết bị phản ứng dạng khuấy trộn. Với hỗn hợp nhập liệu áp dụng (8.52) và giai đoạn phản ứng kiểm soát quá trình (từ ví dụ 8.2) nên (8.52) đưa tới (8.54) với các số liệu: $F = 1000\text{ g/ph}$, $W = 10000\text{ g}$ nên:

$$\bar{t} = \frac{10000g}{1000g/ph} = 10 ph$$

$$F(50\mu) = 300 g/ph \quad \text{và} \quad \theta(50\mu) = 5 ph$$

$$F(100\mu) = 400 g/ph \quad \theta(100\mu) = 10 ph$$

$$F(200\mu) = 300 g/ph \quad \theta(200\mu) = 20 ph.$$

thay vào (8.54) ta được:

$$\begin{aligned} R = 50\mu \\ 1 - \bar{X}_B = \left[\frac{1}{4} \left(\frac{5ph}{10ph} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{5}{10} \right)^2 + \dots \right] \frac{300g/ph}{1000g/ph} + \left[\frac{1}{4} \left(\frac{10ph}{10ph} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{10}{10} \right)^2 + \dots \right] \frac{400g/ph}{1000g/ph} \\ R = 100\mu \quad R = 200\mu \\ + \left[\frac{1}{4} \left(\frac{20ph}{10ph} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{20}{10} \right)^2 + \dots \right] \frac{300g/ph}{1000g/ph} = 0,034 + 0,083 + 0,105 = 0,222 \end{aligned}$$

Do đó độ chuyển hóa trung bình của hỗn hợp rắn là: $\bar{X}_B = 77,8\%$

5- Áp dụng vào tầng lưu hóa có dòng chất rắn ra ở trên và dưới tầng

Khi nhập liệu là hỗn hợp hạt có sự phân phối rộng cỡ hạt, thì các hạt nhỏ có thể bị lôi cuốn ra theo dòng khí do đó sẽ có một dòng nhập liệu và hai dòng ra khỏi thiết bị phản ứng như hình 8.18. Đặt chỉ số 0, 1, 2 theo thứ tự cho các dòng nhập liệu, dòng ra ở đáy và dòng ra ở đỉnh.

Cân bằng vật chất cho các dòng chất rắn và cho các hạt có kích thước R_i :

$$F_o = F_1 + F_2 \quad (8.56)$$

và

$$F_o(R_i) = F_1(R_i) + F_2(R_i) \quad (8.57)$$

Do các hạt chuyển động theo mô hình khuấy trộn nên thành phần của dòng ra ở đáy bằng với thành phần ở trong tầng.

$$\frac{F_1(R_i)}{F_1} = \frac{W(R_i)}{W} \quad (8.58)$$

Ngoài ra do hạt có các kích thước khác nhau nên thời gian lưu trung bình của mỗi cỡ hạt sẽ khác nhau. Thời gian lưu trung bình của cỡ hạt R_i trong tầng là:

$$\bar{t}(R_i) = \frac{(\text{Khối lượng hạt cỡ } R_i \text{ trong tầng})}{(\text{Suất lượng hạt cùng cỡ vào hay ra khỏi tầng})} \quad (8.59)$$

$$= \frac{W(R_i)}{F_o(R_i)} = \frac{W(R_i)}{F_1(R_i) + F_2(R_i)} = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \frac{F_2}{W}} \quad (8.60)$$

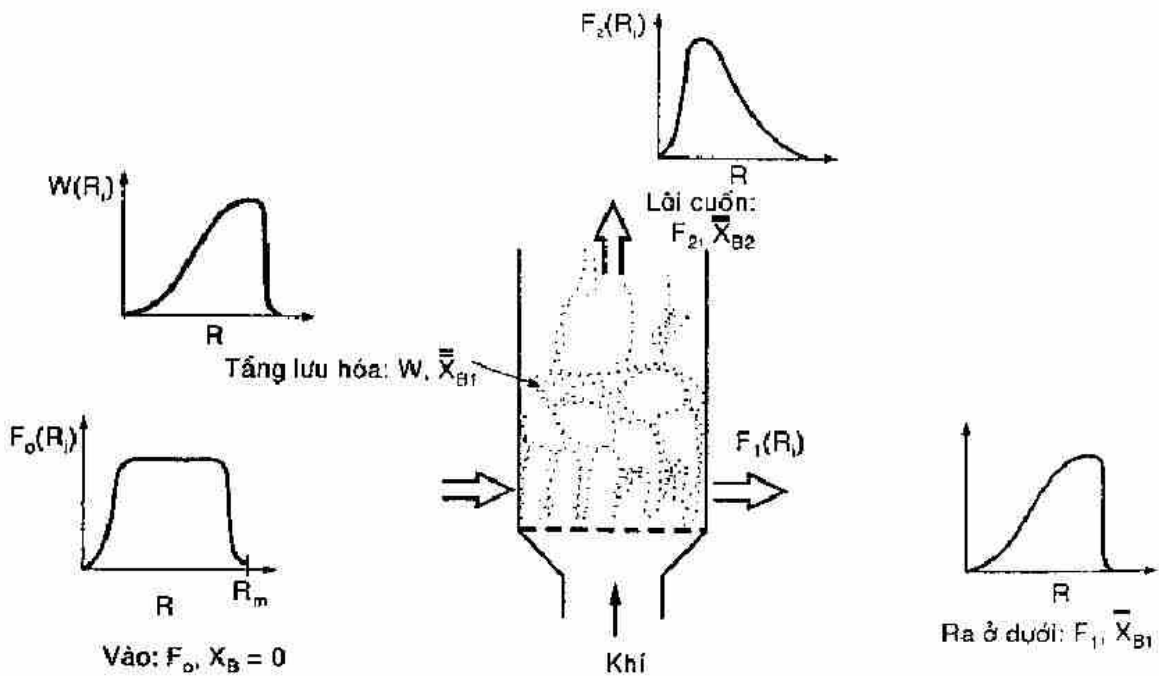
Biểu thức trên cho thấy thời gian lưu trung bình, do đó độ chuyển hóa, của một cỡ hạt bất kỳ trong dòng lõi cuộn và dòng ra ở đáy giống nhau.

Độ chuyển hóa trung bình của hạt có cỡ R_i được xác định từ (8.41) là:

$$1 - \bar{X}_B(R_i) = \int_0^{\theta(R_i)} [1 - X_B(R_i)] \frac{e^{-t/\bar{t}(R_i)}}{\bar{t}(R_i)} dt \quad (8.61)$$

với nhập liệu là hỗn hợp hạt có các cỡ khác nhau, theo (8.52):

$$1 - \bar{X}_B = \sum R_m [1 - \bar{X}_B(R_i)] \frac{F_o(R_i)}{F_o} \quad (8.62)$$



Hình 8.18: Tầng lưu hóa có dòng rắn ra ở trên và dưới tầng

Kết hợp (8.61) và (8.62) với lần lượt (8.45), (8.47) và (8.48) cho từng loại trở lực khuếch tán qua lớp phim khí kiểm soát quá trình.

1- Khuếch tán qua lớp phim khí kiểm soát quá trình:

$$1 - \bar{X}_B = \sum R_m \left\{ \frac{1}{2} \frac{\theta(R_i)}{\bar{t}(R_i)} - \frac{1}{3!} \left[\frac{\theta(R_i)}{\bar{t}(R_i)} \right]^2 + \dots \right\} \frac{F_o(R_i)}{F_o} \quad (8.63)$$

2- Phản ứng hóa học kiểm soát quá trình:

$$1 - \bar{X}_B = \sum R_m \left\{ \frac{1}{4} \frac{\theta(R_i)}{\bar{t}(R_i)} - \frac{1}{20} \left[\frac{\theta(R_i)}{\bar{t}(R_i)} \right]^2 + \dots \right\} \frac{F_o(R_i)}{F_o} \quad (8.64)$$

3- Khuếch tán qua lớp tro kiểm soát quá trình:

$$1 - \bar{X}_B = \sum R_m \left\{ \frac{1}{5} \frac{\theta(R_i)}{\bar{t}(R_i)} - \frac{19}{420} \left[\frac{\theta(R_i)}{\bar{t}(R_i)} \right]^2 + \dots \right\} \frac{F_o(R_i)}{F_o} \quad (8.65)$$

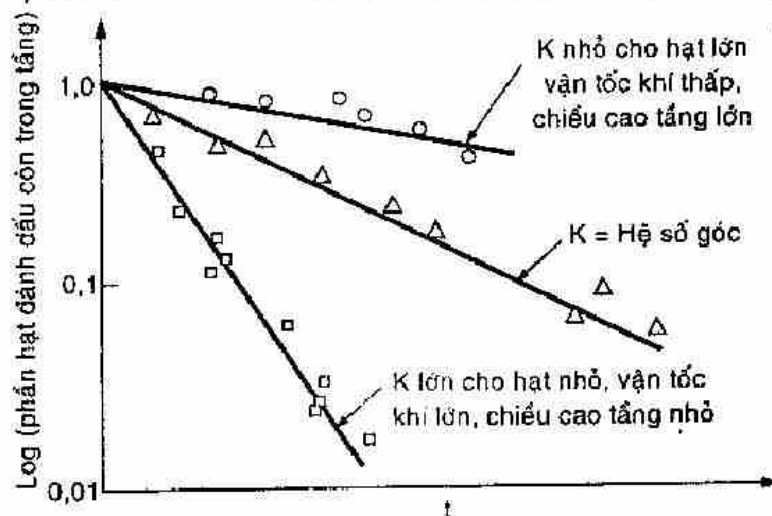
So sánh các phương trình trên với (8.53), (8.54) và (8.55) cho thấy hai trường hợp chỉ thay $\bar{t}(R_i)$ bằng $\bar{t} = \text{const}$. Với nhập liệu có một cỡ hạt, $\theta(R_i) = \theta = \text{const}$, các biểu thức trên sẽ trở về các biểu thức (8.45), (8.47) và (8.48).

Để sử dụng các phương trình trên ta cần phải biết $\bar{t}(R_i)$ là một ẩn số phụ thuộc vào các tính chất của hai dòng ra (8.60). Để xác định các thông số này cần phải biết lưu lượng của hạt bị thổi ra khỏi tầng, ngoài ra ta chỉ biết được sự phân phối cỡ hạt của nhập liệu, sự phân phối cỡ hạt của các dòng khác chưa biết.

Thực nghiệm cho biết số hạt có một kích thước nhất định bị lôi cuốn ra khỏi tầng có chiều cao đã biết thì tỉ lệ với số hạt trong tầng.

$$-\frac{d(\text{số hạt đánh dấu})}{dt} = K(\text{số hạt được đánh dấu trong tầng}) \quad (8.66)$$

trong đó K được gọi là hằng số vận tốc lôi cuốn, có thứ nguyên là $[\text{thời gian}]^{-1}$, và là hàm số theo các tính chất của hệ thống.



Hình 8.19: Kết quả thực nghiệm sự phụ thuộc của K trên các biến số của tầng lưu hóa

Hình 8.19 trình bày các kết quả thực nghiệm cho thấy ảnh hưởng của kích thước hạt, vận tốc khí và chiều cao của tầng lưu hóa lên giá trị của K . Trong quá trình lưu hóa các hạt nhỏ với dòng lôi cuốn hạt ra khỏi tầng, mối quan hệ giữa các biến số lưu hóa cho bởi:

$$K = \frac{(\text{vận tốc khí})^4}{(\text{chiều cao tầng})(\text{kích thước hạt})^{2+3}} \quad (8.67)$$

Phương trình (8.67) không nên ngoại suy cho cỡ hạt lớn không bị thổi ra khỏi tầng vì biểu thức tiên đoán giá trị khác không của K , trong khi đó với những hạt như vậy K thực sự bằng không.

Với các hạt có cỡ R_i trong tầng có chiều cao xác định:

$$K(R_i) = \frac{\text{Suất lượng lõi cuốn hạt có cỡ } R_i}{\text{Khối lượng hạt có cỡ } R_i \text{ ở trong tầng}} = \frac{F_2(R_i)}{W(R_i)} \quad (8.68)$$

với giá trị $K(R_i)$ xác định từ thực nghiệm, kết hợp với (8.60) trở thành:

$$\bar{t}_i(R_i) = \frac{W(R_i)}{F_o(R_i)} = \frac{1}{F_1/W + K(R_i)} \quad (8.69)$$

xác định được F_1 ta sẽ được $\bar{t}(R_i)$: Để xác định F_1 , kết hợp (8.69), (8.60) và sắp xếp lại

$$F_1(R_i) = \frac{F_o(R_i)}{1 + W/F_1 K(R_i)} \quad (8.70)$$

Với tổng số cho các cỡ hạt ta sẽ được thành phần và suất lượng của dòng ra ở đáy

$$F_1 = F_1(R_1) + F_1(R_2) + \dots + F_1(R_m) = \sum R_m \frac{F_o(R_i)}{1 + W/F_1 K(R_i)} \quad (8.71)$$

Nếu ta biết sự phân phối kích thước hạt của nhập liệu, kích thước tầng và giá trị K cho tất cả các cỡ hạt sẽ giải được F_1 bằng phương pháp dò dẫm như sau: chọn một giá trị F_1 , tính $F_1(R_i)$ từ (8.70), tổng của tất cả $F_1(R_i)$ và xem giá trị tính được có khớp với giá trị F_1 hay không.

Khi đã xác định được F_1 ta sẽ tính được $\bar{t}(R_i)$ và áp dụng (8.63), (8.64) và (8.65) để tìm độ chuyển hóa trong tầng có sự lõi cuốn hạt mịn.

Cuối cùng, bài toán thiết kế được giải để xác định kích thước thiết bị phản ứng nhằm đạt được độ chuyển hóa $\bar{X}_B$ cho dòng nhập liệu có suất lượng F_o đã biết sự phân phối cỡ hạt. Lời giải gồm các bước sau:

1- Chọn giá trị W và tính $K(R_i)$ tương ứng từ vận tốc khí và chiều cao tầng lưu hóa sử dụng. Để ý rằng $K(R_i)$ tỉ lệ nghịch với chiều cao tầng, do đó tỉ lệ nghịch với W .

2- Tìm $F_1(R_i)$ và F_1 bằng cách dò dẫm (8.71).

3- Xác định $\bar{t}(R_i)$ từ (8.69)

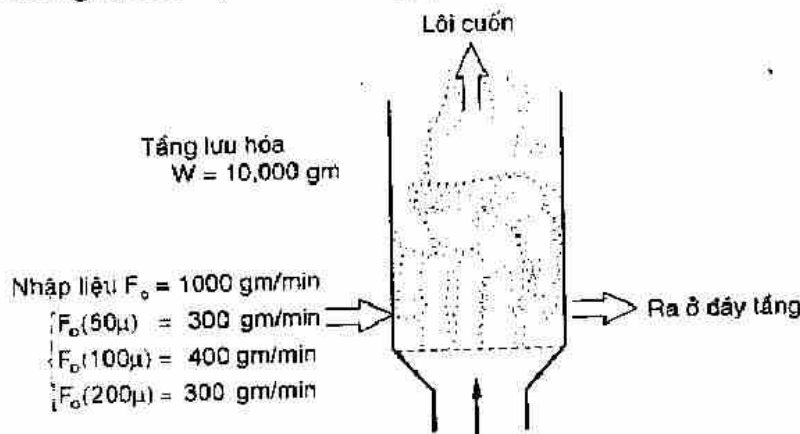
4- Tính độ chuyển hóa từ (8.63), (8.64) hoặc (8.65).

5- Kiểm tra kết quả tính được có khớp với độ chuyển hóa mong muốn hay không. Nếu kết quả tính được quá thấp, chọn lại trị số W lớn hơn và lập lại trình tự tính toán như trên.

Ví dụ 8.5: Lập lại ví dụ 8.4 mà hệ thống không có cyclon thu hồi và tốc độ pha khí lớn hơn do đó các hạt rắn bị lôi cuốn ra khỏi tầng. Hằng số vận tốc lôi cuốn hạt ra khỏi tầng ước tính được là:

$$K = (2000 \mu\text{m}^2/\text{ph})d_h^{-2}$$

với d_h là đường kính hạt tính bằng μm



Hình 8.20: Ví dụ 8.5

Giải: Từ ví dụ 8.4 và giải $K(R_i)$ ta có: $F_o = 1000 \text{ g/ph}$ và $W = 10000 \text{ g}$;

$$\bar{t} = W/F_o = 10 \text{ ph}.$$

$$K(50\mu) = 0,2 \text{ ph}^{-1} \theta(50\mu) = 5 \text{ ph}; \quad F_o(50\mu) = 300 \text{ g/ph}$$

$$K(100\mu) = 0,05 \text{ ph}^{-1} \theta(100\mu) = 10 \text{ ph}; \quad F_o(100\mu) = 400 \text{ g/ph}$$

$$K(200\mu) = 0,0125 \text{ ph}^{-1} \theta(200\mu) = 20 \text{ ph}; \quad F_o(200\mu) = 300 \text{ g/ph}$$

a) Xác định F_1 bằng cách dò dẫm (8.71)

Chọn $F_1 = 625 \text{ g/ph}$ thì F_1 được tính từ (8.71) là:

$$F_1 = \frac{300 \text{ g/ph}}{1 + \frac{10000 \text{ g}}{625 \text{ g/ph}} (0,2 \text{ ph}^{-1})} + \frac{400}{1 + \frac{10000}{625} (0,05)} + \frac{300}{1 + \frac{10000}{625} (0,0125)}$$

$$\quad \quad \quad (R = 50\mu) \quad \quad \quad (R = 100\mu) \quad \quad \quad (R = 200\mu)$$

$$= 50 + 177,7 + 228,5 = 456,2 \text{ g/ph (quá lớn)}$$

Chọn lại $F_1 = 500 \text{ g/ph}$ và tính lại

$$F_1 = 60 + 200 + 240 = 500 \text{ g/ph}$$

Vậy ta có $F_1 = 500 \text{ g/ph}$; $F_1(50\mu) = 60 \text{ g/ph}$; $F_1(100\mu) = 200 \text{ g/ph}$; $F_1(200\mu) = 240 \text{ g/ph}$.

b) Từ (8.69) thời gian lưu trung bình của những cỡ hạt khác nhau là:

$$\bar{t}(50\mu) = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + K(50\mu)} = \frac{1}{\frac{500 \text{ g/ph}}{10000 \text{ g}} + 0,2 \text{ ph}^{-1}} = 4 \text{ ph}$$

$$\bar{t}(100\mu) = \frac{1}{500/10000 + 0,05} = 10 \text{ ph}$$

$$\bar{t}(200\mu) = \frac{1}{500/10000 + 0,0125} = 16 \text{ ph}$$

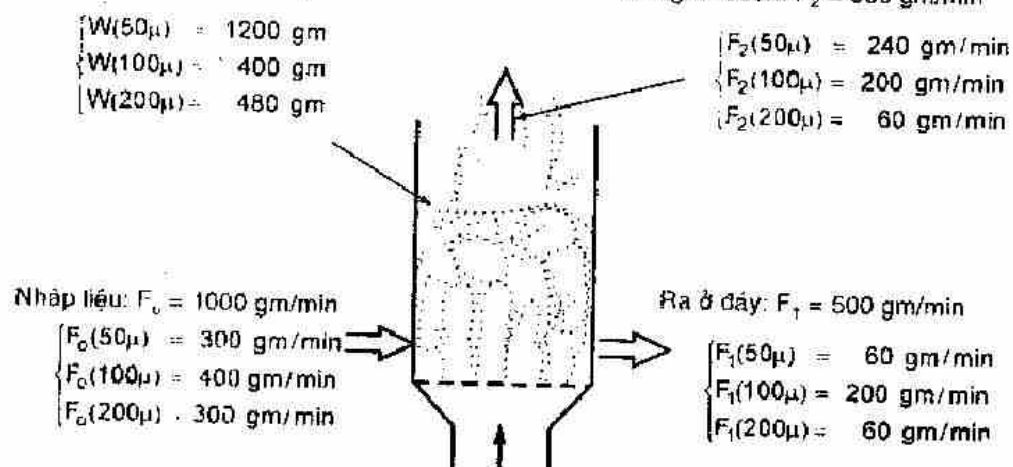
c) Từ (8.64) tính độ chuyển hóa trung bình:

$$\begin{aligned} 1 - X_B &= \left[\frac{1}{4} \left(\frac{5 \text{ ph}}{4 \text{ ph}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{5}{4} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{5}{4} \right)^3 - \dots \right] \frac{300 \text{ g/ph}}{1000 \text{ g/ph}} \\ &\quad R = 50\mu \\ &+ \left[\frac{1}{4} \left(\frac{10 \text{ ph}}{10 \text{ ph}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{10}{10} \right)^2 + \dots \right] \frac{400}{1000} + \left[\frac{1}{4} \left(\frac{20 \text{ ph}}{16 \text{ ph}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{20}{16} \right)^2 + \dots \right] \frac{300}{1000} \\ &\quad R = 100\mu \\ &\quad R = 200\mu \\ &= 0,075 + 0,083 + 0,075 = 0,233 \end{aligned}$$

Vậy độ chuyển hóa trung bình của hạt rắn là 76,7%. Thành phần của tầng và của các dòng khác nhau cho bởi cân bằng vật chất được biểu diễn trên hình 8.21.

Tầng lưu hóa: $W = 10.000 \text{ gm/min}$

Dòng lôi cuốn: $F_2 = 500 \text{ gm/min}$



Hình 8.21: Cân bằng vật chất cho ví dụ 8.5

Chúng ta đã khảo sát một số mô hình tiếp xúc và trình tự thiết kế cho quá trình tiếp xúc pha rắn - lưu chất. Để thực hiện đã có một số giả thiết như sau:

1- Không có sự biến đổi đáng kể kích thước hạt trong quá trình phản ứng.

2- Sự chuyển động của các pha là lý tưởng. Với tầng lưu hóa điều này có nghĩa là nồng độ đồng nhất tại mọi điểm trong tầng.

3- Quá trình hoạt động ở trạng thái ổn định.

Ngoài ra để nhận được lời giải bằng số ta sẽ dùng các biểu thức vận tốc đó có thêm các giả sử khác. Với các mô hình đã trình bày ở đây biểu diễn được phần lớn các hệ phản ứng trong thực tế và đã được sử dụng để thiết kế cho các hệ đó.

BÀI TẬP CHƯƠNG 8

8.1. Một hỗn hợp nhập liệu gồm

50% khối lượng hạt có đường kính 1,5mm và nhỏ hơn,

25% khối lượng hạt có đường kính 3mm,

25% khối lượng hạt có đường kính 6mm,

được cho qua thiết bị phản ứng dạng ống đặt nghiêng và quay trong đó các hạt rắn phản ứng với pha khí có nồng độ đồng nhất. Phản ứng có dạng:



xảy ra theo mô hình lõi chưa phản ứng.

Thời gian lưu của hạt sẽ được dùng để xác định các thông số của thiết bị phản ứng (chiều dài, đường kính, góc nghiêng, vận tốc quay). Với thời gian lưu là 1h, kết quả thí nghiệm cho thấy hạt 3 mm đạt độ chuyển hóa 87,5%, hạt 6 mm đạt độ chuyển hóa 58%.

Tìm thời gian lưu trong thiết bị phản ứng dạng ống, giả sử chất rắn chuyển động theo dạng ống, để chất rắn B đạt độ chuyển hóa 98%.

8.2. Thiết bị phản ứng tầng lưu hóa liên tục được dùng để biến đổi tác chất rắn B thành sản phẩm rắn R. Để tìm thời gian lưu

trung bình trong thiết bị phản ứng ta có các số liệu của quá trình lưu hóa gián đoạn như sau:

Cỡ hạt trong quá trình lưu hóa gián đoạn	3 mm	9 mm
Nhiệt độ phản ứng	550 °C	590 °C
Thời gian để đạt độ chuyển hóa 50%	15 ph	2 h

Tìm thời gian lưu trung bình để đạt độ chuyển hóa 98% B thành R nếu thiết bị phản ứng lưu hóa hoạt động liên tục ở 550°C, nhập liệu có cỡ hạt là 1,5 mm. Biết rằng hạt có kích thước không đổi trong quá trình phản ứng, do đó bỏ qua trở lực của lớp phim khí.

- 8.3. Thời gian để phản ứng hoàn toàn chất rắn trong dòng khí theo kích thước hạt như sau:

Đường kính hạt, mm	0,063	0,125	0,250
Thời gian để phản ứng hoàn toàn, ph	5,0	10,0	20,0

Nếu trở lực khuếch tán qua lớp phim khí là không đáng kể, xác định cơ chế kiểm soát vận tốc phản ứng.

- 8.4. Phản ứng khử quặng sắt có khối lượng riêng $\rho_B = 4,6 \text{ g/cm}^3$ và cỡ hạt $R = 5 \text{ mm}$ với hydrogen có thể được biểu diễn gần đúng theo mô hình lõi chưa chuyển hóa. Phương trình lượng hóa học cho phản ứng là:



với tốc độ phản ứng tỉ lệ với nồng độ hydrogen trong dòng khí. Hằng số vận tốc phản ứng bậc 1 được xác định bởi Otake (1967) là:

$$k_p = 1,93 \times 10^5 e^{-24.000\text{cal}/RT}, \text{ cm/s}$$

a) Với $D_{A_e} = 0,03 \text{ cm/s}$ là hệ số khuếch tán của hydrogen, tính thời gian cần thiết để phản ứng hoàn toàn hạt oxide thành kim loại ở 600°C.

b) Xác định trở lực kiểm soát quá trình và độ lớn tương đối giữa các trở lực của quá trình?

- 8.5. Hạt cầu sulfur kẽm có kích thước $R = 1 \text{ mm}$ được nung trong dòng khí 8% oxygen ở 900°C, 1at. Phương trình lượng hóa học cho phản ứng là:



Giả sử phản ứng xảy ra theo mô hình lõi chưa chuyển hóa.

a) Tính thời gian cần thiết để hạt phản ứng hoàn toàn và độ lớn tương đối của trở lực khuếch tán qua lớp tro trong quá trình.

b) Lập lại tính toán với cỡ hạt $R = 0,05 \text{ mm}$

Số liệu: Khối lượng riêng của chất rắn:

$$\rho_B = 4,13 \text{ g/cm}^3 = 0,0425 \text{ gmol/cm}^3$$

Hằng số vận tốc phản ứng $k_r = 2 \text{ cm/s}$

Hệ số khuếch tán hiệu dụng $D_{A_e} = 0,08 \text{ cm}^2/\text{s}$

có thể bỏ qua trở lực khuếch tán qua lớp phim khí khi có lớp tro.

8.6. Chất rắn có kích thước không đổi $R = 0,3 \text{ mm}$ phản ứng với pha khí ở điều kiện ổn định trong thiết bị phản ứng tầng lưu hóa qui mô phòng thí nghiệm với các kết quả sau:

$$F_o = 10 \text{ g/s}; \quad W = 1000 \text{ g}; \quad \bar{X}_B = 0,75$$

Độ chuyển hóa chịu ảnh hưởng mạnh bởi nhiệt độ nên có thể xem như phản ứng hóa học là giai đoạn kiểm soát vận tốc.

Xác định thiết bị phản ứng tầng lưu hóa (tìm W) để phản ứng dòng nhập liệu 4 tấn/h . hạt rắn có kích thước $R = 0,3 \text{ mm}$ đạt độ chuyển hóa 98%.

PHẢN ỨNG LƯU CHẤT - LƯU CHẤT

Phản ứng dị thể lưu chất - lưu chất được thực hiện dưới dạng một chất khí, được hấp thu vào một chất lỏng và phản ứng với chất lỏng này. Chất lỏng có thể là một dung dịch hay một dung môi của chất khí. Loại phản ứng này rất thông dụng vì một trong những lý do sau:

1- Sản phẩm của phản ứng khí - lỏng hoặc lỏng - lỏng là sản phẩm mong muốn. Loại phản ứng này rất phổ biến trong tổng hợp hữu cơ. Một ví dụ của phản ứng lỏng - lỏng là phản ứng nitrat hóa các chất hữu cơ bằng hỗn hợp nitric acid và sulfuric acid để tạo thành các sản phẩm chẳng hạn như nitroglycerin. Phản ứng clor hóa benzene lỏng hoặc các hydrocarbon khác bằng khí clor là một ví dụ cho phản ứng khí - lỏng. Trong hóa vô cơ ta có quá trình sản xuất sodium amide, là một chất rắn, từ khí amoniac và sodium lỏng.



Bảng 9.1: Các chất hấp thu với phản ứng hóa học

Dung chất	Tác chất
CO ₂	Các carbonat, hydroxide, ethanolamine
CO	Phức amine đồng nhất, clorur ammonium đồng
SO ₂	Ca(OH) ₂ , Ozon - Nước, HCrO ₄ , KOH
Cl ₂	H ₂ O, FeCl ₂
H ₂ S	Ethanolamine, Fe(OH) ₃
SO ₃	H ₂ SO ₄
C ₂ H ₄	KOH, trialkil phosphat
Olefin	Phức ammonium đồng,
NO	FeSO ₄ , Ca(OH) ₂ , H ₂ SO ₄
NO ₂	H ₂ O

2- Để loại bỏ một cấu tử không mong muốn trong chất lỏng. Quá trình hấp thu một dung chất khí vào nước có thể tăng mức độ hấp thu bằng cách thêm một chất thích hợp có thể phản ứng với dung chất khí vào nước. Bảng 9.1 trình bày một số tác chất có thể phản ứng với các dung chất khí khác nhau.

3- Cải thiện đáng kể sự phân phối sản phẩm của phản ứng đa hợp đồng thể.

Với hai trường hợp đầu liên quan đến phản ứng giữa các chất hiện diện trong hai pha khác nhau.

Phương pháp thiết kế cho hệ dị thể lưu chất - lưu chất chịu ảnh hưởng bởi các yếu tố sau:

1- *Biểu thức vận tốc phản ứng tổng quát*: Vì tác chất ở trong hai pha khác nhau phải tiếp xúc với nhau trước khi phản ứng có thể xảy ra nên phương trình vận tốc tổng quát bao gồm trong đó vận tốc truyền khối và vận tốc phản ứng.

2- *Độ hòa tan cân bằng*: Độ hòa tan của tác chất sẽ giới hạn sự chuyển động của các chất từ pha này sang pha kia. Yếu tố này chắc chắn có ảnh hưởng đến dạng phương trình vận tốc vì nó quyết định là phản ứng xảy ra trong một pha hay cả hai pha.

3- *Mô hình tiếp xúc pha*: Trong các hệ khí - lỏng thường sử dụng mô hình tiếp xúc pha nghịch dòng, bán liên tục. Trong hệ lỏng - lỏng mô hình tiếp xúc pha gián đoạn và hệ khuấy - lắng cùng chiều hoặc nghịch chiều thường được sử dụng.

Có nhiều mô hình tiếp xúc pha, cân bằng pha và phương trình vận tốc khác nhau, tuy nhiên ở đây ta chỉ xét một vài trường hợp thông dụng, quan trọng với ý nghĩa là được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật.

9.1 PHƯƠNG TRÌNH VẬN TỐC

Đặt A là tác chất trong pha khí, B là tác chất trong pha lỏng. Nếu hệ là hai pha lỏng - lỏng thì A là tác chất trong pha lỏng thứ hai. Biểu thức vận tốc tổng quát phải bao gồm các trở lực của giai đoạn truyền khối giữa hai pha và giai đoạn phản ứng, độ lớn tương đối giữa hai trở lực này có thể thay đổi đáng kể.

Ngoài ra, giả sử rằng A là tác chất trong pha khí hòa tan vào pha lỏng nhưng B không bay hơi vào pha khí. Như vậy A phải di chuyển vào pha lỏng trước khi phản ứng xảy ra và phản ứng chỉ xảy ra trong pha lỏng.

Quá trình phản ứng xảy ra bao gồm các quá trình thành phần sau:

(i) Khuếch tán của tác chất A qua lớp phim khí đến bề mặt giao tiếp giữa hai pha.

(ii) Khuếch tán của tác chất A vào trong khối chất lỏng B.

(iii) Khuếch tán xảy ra trong pha lỏng.

(iv) Khuếch tán của tác chất có sẵn trong pha lỏng hay/ và của sản phẩm phản ứng bên trong pha lỏng do sự chênh lệch nồng độ gây nên bởi phản ứng trong pha lỏng.

Các giai đoạn (ii), (iii), và (iv) có thể xảy ra đồng thời do đó có thể giao thoa lẫn nhau, giai đoạn (i) và tổng ba giai đoạn (ii), (iii), và (iv) xảy ra nối tiếp nhau. Nếu giai đoạn (i) là giai đoạn kiểm soát thì cả quá trình sẽ là hiện tượng truyền khối thuần túy và phản ứng hóa học không ảnh hưởng lên phương trình vận tốc. Nhưng giai đoạn (i) cũng có thể là giai đoạn kiểm soát khi phản ứng hóa học làm cho quá trình truyền khối trong pha lỏng trở nên rất đáng kể.

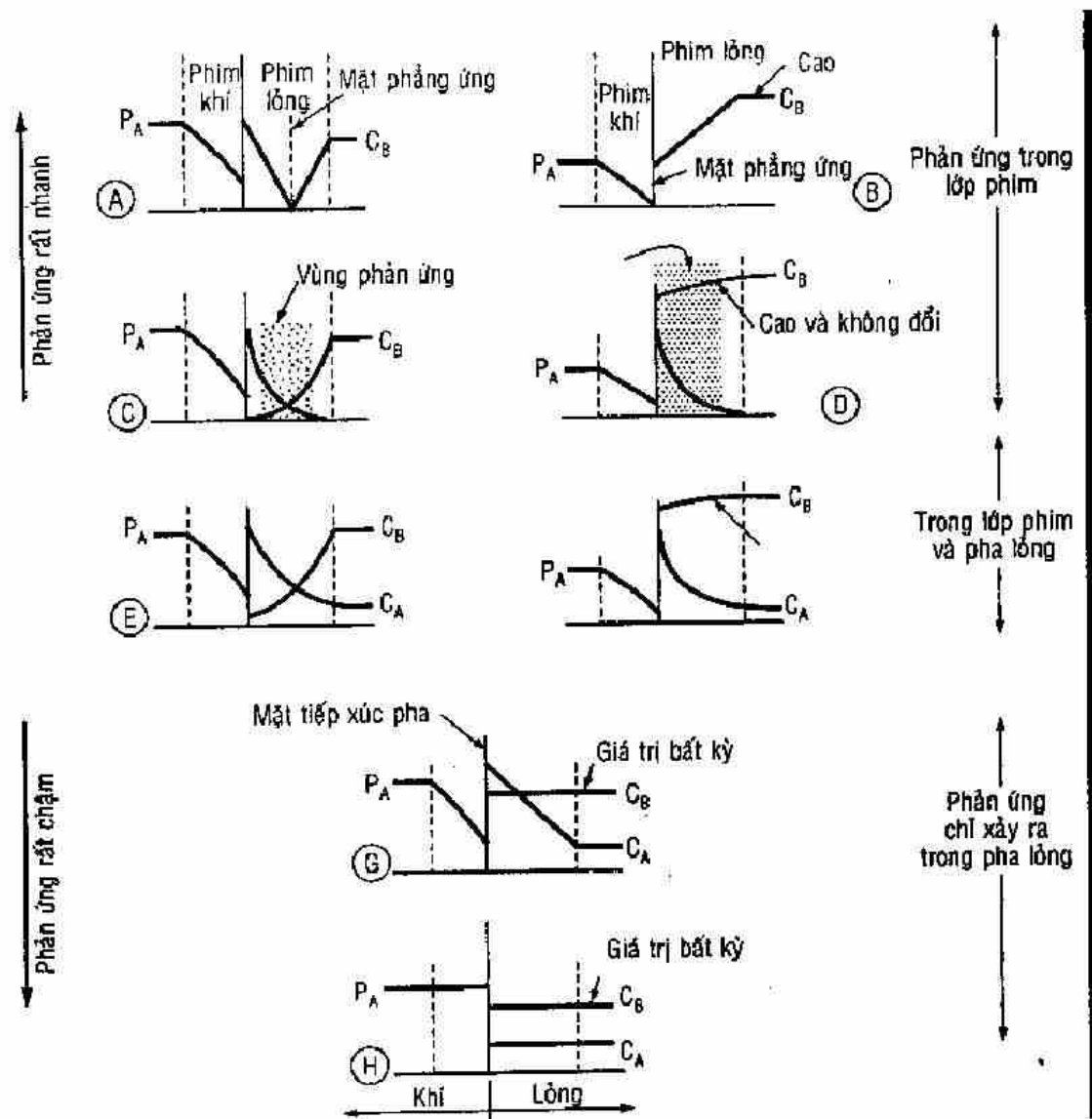
Sau đây là một số chế độ động học phụ thuộc vào độ lớn tương đối giữa trở lực truyền khối và phản ứng hóa học, và bài toán đầu tiên là xác định chế độ động học nào phù hợp nhất với hiện tượng vật lý đã cho.

9.1.1 Các chế độ động học cho truyền khối và phản ứng

Theo thuyết hai lớp phim của Lewis và Whitman (1924), (H.9.1) cho thấy các trường hợp có thể xảy ra khi vận tốc tương đối giữa phản ứng và truyền khối thay đổi từ cực này đến cực kia.

Trường hợp A: Phản ứng xảy ra tức thời

Vì một phân tử chất lỏng chỉ chứa A hoặc B, không chứa cả hai, nên phản ứng chỉ xảy ra tại mặt giao tiếp giữa hai pha chứa A và chứa B. Ngoài ra tác chất phải khuếch tán đến mặt phản ứng và vận tốc khuếch tán của A và B sẽ quyết định vận tốc tổng quát và sự biến đổi của p_A và C_B sẽ di chuyển mặt phản ứng.



Hình 9.1: Các trường hợp phản ứng khí - lỏng có thể xảy ra

Trường hợp B: Phản ứng tức thời, nồng độ C_B cao

Với trường hợp đặc biệt này mặt phản ứng di chuyển về mặt tiếp xúc pha khí - lỏng và vận tốc tổng quát bị kiểm soát bởi vận tốc khuếch tán của A qua lớp phim khí. Tăng C_B hơn nữa không ảnh hưởng lên vận tốc tổng quát.

Trường hợp C: Phản ứng nhanh bậc 2

Mặt phản ứng cho trường hợp A bây giờ mở rộng ra thành một vùng phản ứng trong đó cả A và B đều hiện diện. Tuy nhiên phản ứng đủ nhanh để vùng phản ứng nằm trong lớp phim lỏng. Như vậy A không di chuyển được vào khối chất lỏng để phản ứng.

Trường hợp D: *Phản ứng nhanh, nồng độ C_B cao nên bậc phản ứng là giả bậc 1.*

Trường hợp đặc biệt này C_B không giảm đáng kể qua lớp phim nên xem như không đổi, tốc độ phản ứng bậc 2 (trường hợp C) thu gọn còn tốc độ phản ứng giả bậc 1.

Trường hợp E và F: *Vận tốc phản ứng trung bình so với vận tốc truyền khối*

Phản ứng chậm đủ để tác chất A khuếch tán qua lớp phim lỏng vào khối chất lỏng. Kết quả là A phản ứng cả trong lớp phim và khối chất lỏng.

Trường hợp G: *Phản ứng chậm so với truyền khối*

Phản ứng xảy ra trong toàn bộ khối chất lỏng, tuy nhiên trở lực khuếch tán của A qua lớp phim để vào khối chất lỏng vẫn còn.

Trường hợp H: *Phản ứng rất chậm*

Trường hợp này trở lực của quá trình truyền khối là không đáng kể, thành phần của A và B đồng nhất trong khối chất lỏng, tốc độ quá trình được quyết định bởi tốc độ phản ứng.

9.1.2 Phương trình vận tốc cho phản ứng tức thời, trường hợp A và B

Xét phản ứng tức thời có bậc bất kỳ:



Nếu C_B không quá cao ta sẽ có trường hợp được biểu diễn như hình 9.2. Ở điều kiện ổn định tốc độ của B di chuyển về vùng phản ứng sẽ gấp b lần tốc độ di chuyển của A về vùng phản ứng. Như vậy phương trình vận tốc phản ứng của A và B là:

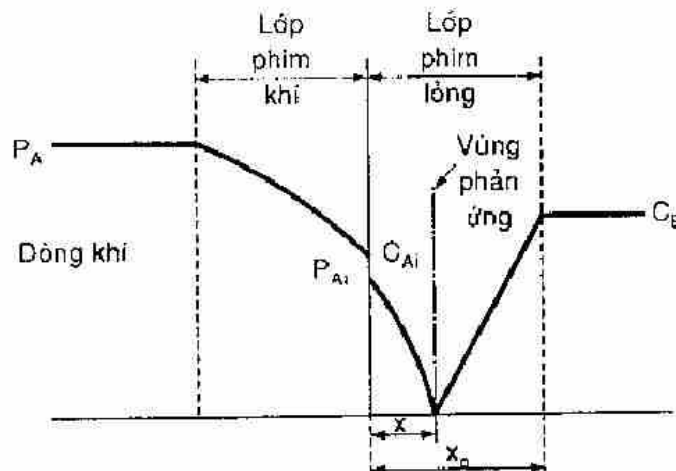
$$-r_A'' = -\frac{r_B}{b} = k_{A_k} p_A - p_{A_l} = k_{A_l} (C_{A_i} - 0) \frac{x_o}{x} = \frac{k_{B_l}}{b} (C_B - 0) \frac{x_o}{x_o - x} \quad (9.2)$$

(A trong phim khí) (A trong phim lỏng) (B trong phim lỏng)

với $k_{A_k}, k_{A_l}, k_{B_l}$ là các hệ số truyền khối trong pha khí và pha lỏng.

Các hệ số truyền khối trong pha lỏng dựa trên dòng chuyển động qua toàn bộ bề dày lớp phim x_o .





Hình 9.2: Nồng độ hai tác chất được biểu diễn theo thuyết hai lớp phim cho phản ứng tức thời

Tại bề mặt tiếp xúc giữa hai pha, mối liên hệ giữa nồng độ của A trong hai pha được biểu diễn bởi định luật Henry:

$$p_{A_i} = H_A \cdot C_{A_i} \quad (9.3)$$

với H_A là hệ số Henry có đơn vị là $l.at/mol$.

Ngoài ra theo thuyết hai lớp phim của Whitman thì sự chuyển động của vật chất trong lớp phim chỉ do quá trình khuếch tán nên các hệ số truyền khối của A và B liên hệ bởi:

$$\frac{k_{A_i}}{k_{B_i}} = \frac{D_{A_i}/x_o}{D_{B_i}/x_o} = \frac{D_{A_i}}{D_{B_i}} \quad (9.4)$$

Kết hợp (9.2), (9.3), (9.4) để khử các biến số x , x_o , p_{A_i} và C_{A_i} ta được:

$$-r_A^r = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\frac{D_{B_i}}{D_{A_i}} \cdot \frac{C_B}{b} + \frac{p_A}{H_A}}{\frac{1}{H_A k_{A_k}} + \frac{1}{k_{A_i}}} \quad (9.5)$$

1- Trường hợp đặc biệt trở lực truyền khối qua lớp phim khí không đáng kể

Nếu trở lực truyền khối qua lớp phim khí không đáng kể $k_{A_k} = \infty$ và $p_A = p_{A_i}$ nên (9.5) thu gọn còn:

$$-r_A^r = k_{A_i} C_{A_i} \left(1 + \frac{D_{B_i} C_B}{b D_{A_i} C_{A_i}}\right) \quad (9.6)$$

So sánh với vận tốc tối đa của quá trình truyền khối là:

$$-r_A'' = k_{A_l}(C_{A_l} - 0) \quad (9.7)$$

ta thấy vận tốc của quá trình tăng lên khi chất B được thêm vào pha lỏng. Vậy định nghĩa đại lượng E là:

$$E = (\text{Hệ số tăng cường}) = \frac{\text{Vận tốc quá trình truyền khối có phản ứng}}{\text{Vận tốc quá trình truyền khối}} \quad (9.8)$$

$$E = 1 + \frac{D_{B_l} C_B}{b D_{A_l} C_{A_l}} \quad (9.9)$$

Vậy trong trường hợp phản ứng tức thời và trở lực khuếch tán qua lớp phim khí không đáng kể:

$$-r_A'' = k_{A_l} C_{A_l} E \quad (9.10)$$

Các phương trình (9.5) và (9.10) biểu diễn trường hợp A của (H.9.1) và có thể được sử dụng trực tiếp trong thiết kế khi biết D_{B_l}/D_{A_l} ; k_{A_k} ; k_{A_l} ; H_A .

2. Trường hợp đặc biệt nồng độ C_B cao

Trở lại trường hợp tổng quát của hình 9.2 nếu nồng độ C_B cao hay:

$$k_{A_k} p_A \leq \frac{k_{B_l}}{b} C_B \quad (9.11)$$

vùng phản ứng sẽ di chuyển và giữ lại tại bề mặt tiếp xúc pha, trở lực khuếch tán qua lớp phim khí kiểm soát quá trình và tốc độ không bị ảnh hưởng bởi sự tăng nồng độ B hơn nữa. Phương trình (9.5) thu gọn còn:

$$-r_A'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_{A_k} p_A \quad (9.12)$$

Để xác định khi nào sử dụng (9.5) hoặc (9.12) cho một trường hợp cụ thể, ta cần phải biết nồng độ của các tác chất và các tính chất vật lý của hai pha. Tuy nhiên để có một khái niệm, ta có thể dùng các giá trị gần đúng sau:

$$D_l \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}, \text{ và } x_o \approx 10^{-2} \text{ cm}$$

$$\text{vậy: } k_l = \frac{D_l}{x_o} \approx 10^{-3} \text{ cm/s} \quad (9.13)$$

Với pha khí: $D_k = 0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$, và $x_o = 10^{-2} \text{ cm}$

$$\text{vậy: } k'_k = k_k RT = \frac{D_k}{x_o} = 10 \text{ cm/s} \quad (9.14)$$

với: k_k - hệ số truyền khối tính theo đơn vị động lực là áp suất

k'_k - hệ số truyền khối theo đơn vị động lực là *mol/thể tích*.

Vậy theo (9.11):

$$\frac{p_A}{RT} = C_{A_k} < \frac{k_l}{k'_k} \cdot \frac{C_B}{b} = \frac{10^{-3}}{10} \frac{C_{B_l}}{b} = 10^{-4} \frac{C_{B_l}}{b} \quad (9.15)$$

Như vậy nếu các giá trị đã biết nghiệm đúng (9.15) sẽ sử dụng phương trình vận tốc (9.12).

Để ý rằng hằng số vận tốc phản ứng không tham gia vào (9.5) hay (9.12), do đó quá trình truyền khối hoàn toàn kiểm soát. Ngoài ra trở lực trong phim lỏng thường kiểm soát nhưng khi C_B tăng cao đủ lớn thì trở lực qua lớp phim khí sẽ kiểm soát.

9.1.3 Phương trình vận tốc cho phản ứng nhanh, trường hợp C và D

Trong trường hợp C, phản ứng bậc 2 giữa A và B.

$$-r_{A,l} = -\frac{1}{V_l} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B \quad (9.16)$$

Ngoài ra ta có thể viết cho lớp phim khí và phim lỏng là:

$$-r_A'' = k_{A_k} (p_A - p_{A_l}) = k_{A_l} C_{A_l} E \quad (9.17)$$

Kết hợp với (9.3) để khử C_{A_l} và p_{A_l} cho trường hợp C:

$$-r_A'' = \frac{1}{\frac{1}{k_{A_k}} + \frac{H_A}{k_{A_l} E}} p_A \quad (9.18)$$

trong đó hệ số tăng cường E là một hàm số phức tạp theo k_l , k , b và C_B/C_{A_l} . Chưa có biểu thức chính xác để tính E , tuy nhiên Krevelens và Hoftijzer (1948) đề nghị lời giải gần đúng ($\pm 10\%$) cho E .

Trường hợp đặc biệt (trường hợp D), nồng độ C_B cao đủ để xem như không đổi trong suốt quá trình phản ứng, phản ứng trong pha

lông xem như giả bậc 1:

$$-r_A = kC_A C_B = kC_B C_A = k_1 C_A \quad (9.19)$$

trong trường hợp này, biểu thức tính hệ số tăng cường có dạng đơn giản là:

$$E = \frac{\sqrt{D_{A_l} k C_B}}{k_{A_l}} = \frac{\sqrt{D_{A_l} k_1}}{k_{A_l}} \quad (9.20)$$

Khử các giá trị nồng độ trung gian trong (9.17) và kết hợp với (9.3), ta được:

$$-r_A'' = \frac{1}{\frac{1}{k_{A_k}} + \frac{H_A}{\sqrt{D_{A_l} k C_B}}} \cdot p_A \quad (9.21)$$

9.1.4 Phản ứng có tốc độ trung bình, trường hợp E và F

Đây là trường hợp tổng quát biểu diễn phản ứng xảy ra trong lớp phim lông và cả trong khối chất lông. Chưa có biểu thức tổng quát mô tả đầy đủ chế độ này, chỉ có những trường hợp đặc biệt được đề cập nhưng những biểu thức chứng minh được cũng rất phức tạp.

Trong trường hợp này phản ứng phụ thuộc cả vào diện tích bề mặt tiếp xúc pha lẫn thể tích của khối chất lông. Như vậy tỉ số:

$$a_i = \frac{S_i}{V} = \frac{\text{Diện tích bề mặt tiếp xúc pha}}{\text{Thể tích khối chất lông}} \quad (9.22)$$

trở thành một thông số ảnh hưởng đến vận tốc.

9.1.5 Biểu thức vận tốc cho phản ứng chậm, trường hợp G

Ở đây hai lớp phim và khối chất lông tác động như là các trở lực xảy ra nối tiếp, do đó ở điều kiện ổn định ta có:

$$-r_A'' = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_{A_k} (p_A - p_{A_l}) = k_{A_l} (C_{A_l} - C_A) \quad (9.23)$$

và:
$$-r_A = -\frac{1}{V_l} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B \quad (9.24)$$

Kết hợp với (9.3) và khử các giá trị nồng độ trung gian:

$$\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{A_k}} + \frac{H_A}{k_{A_l}} + \frac{H_A a_i}{k C_B}} p_A \quad (9.25)$$

$$\text{hay: } \frac{1}{V_l} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{A_k} a_i} + \frac{H_A}{k_{A_l} a_i} + \frac{H_A}{k C_B}} \cdot P_A$$

$\frac{1}{k_{A_k} a_i}$ $\frac{H_A}{k_{A_l} a_i}$ $\frac{H_A}{k C_B}$
 phim khí phim lỏng khối chất lỏng

9.1.6 Phương trình vận tốc cho phản ứng rất chậm, trường hợp H

Khi phản ứng không quá chậm, sự di chuyển vật chất từ pha này sang pha khác tạo nên trở lực cho quá trình phản ứng và mô hình hai lớp phim được sử dụng để giải thích cho trở lực của quá trình truyền vật chất này. Tuy nhiên nếu phản ứng xảy ra rất chậm, tác chất có đủ thời gian để truyền từ pha này sang pha khác và nồng độ tác chất trở nên đồng nhất trong mỗi pha và chịu sự chi phối bởi quan hệ cân bằng pha. Do đó trở lực của quá trình truyền khối là không đáng kể, mô hình hai lớp phim không còn cần thiết và quá trình phản ứng kiểm soát vận tốc quá trình tổng quát:

$$\text{Từ công thức (9.16): } -r_{A_l} = -\frac{1}{V_l} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B$$

$$\text{với: } C_A = \frac{P_A}{H_A}$$

9.1.7 Tiêu chuẩn xác định biểu thức vận tốc sử dụng

Trong khi tính toán các thiết bị hấp thu kèm phản ứng hóa học, điều quan trọng là phải xác định được chế độ động học để từ đó lựa chọn phương trình vận tốc thích hợp để sử dụng.

1- Thông số độ chuyển hóa qua lớp phim, M

Để xác định một phản ứng là nhanh hay chậm qua một đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc pha lỏng - khí, giả sử trở lực qua lớp phim khí không đáng kể, ta định nghĩa thông số độ chuyển hóa qua lớp phim M .

$$M = \frac{\left\{ \begin{array}{l} \text{Độ chuyển hóa tối đa có thể} \\ \text{đạt được trong lớp phim lỏng} \end{array} \right\}}{\left\{ \begin{array}{l} \text{Khả năng khuếch tán} \\ \text{tối đa qua lớp phim} \end{array} \right\}} = \frac{k C_{A_l} C_B x_o}{\frac{D_{A_l} \cdot C_{A_l}}{x_o}} = \frac{k C_B D_{A_l}}{k_{A_l}^2} \quad (9.26)$$

Nếu $M \gg 1$ tất cả phản ứng xảy ra trong lớp phim và diện tích bề mặt tiếp xúc pha sẽ là một thông số kiểm soát vận tốc. Ngược lại, nếu $M \ll 1$ phản ứng không xảy ra trong lớp phim, tất cả phản ứng xảy ra trong khối chất lỏng và thể tích chất lỏng là một thông số kiểm soát vận tốc. Bằng thực nghiệm đã xác định chính xác hơn thông số M như sau:

(i) Nếu $M > 4$ phản ứng xảy ra trong lớp phim, ta có trường hợp A, B, C, D.

(ii) Nếu $0,0004 < M < 4$ ta có trường hợp trung gian E, F, G.

(iii) Nếu $M < 0,0004$ ta có phản ứng rất chậm, trường hợp H.

Khi M lớn ta nên chọn thiết bị có diện tích bề mặt tiếp xúc pha lớn, năng lượng khuấy là một thông số quan trọng cần xem xét. Ngược lại, nếu M rất nhỏ điều cần thiết là thể tích chất lỏng. Khuấy trộn để tạo nên diện tích bề mặt tiếp xúc pha lớn không có lợi ở đây.

Bảng 9.2 trình bày một số thông số tiêu biểu cho các thiết bị tiếp xúc pha khí - lỏng khác nhau và từ đó ta thấy rằng tháp phun hoặc tháp mâm sẽ có hiệu quả cao cho các phản ứng nhanh (M lớn) trong khi tháp sủi bọt hiệu quả hơn cho phản ứng chậm.

Bảng 9.2: Đặc trưng của một số thiết bị tiếp xúc pha khí - lỏng

Loại thiết bị	Diện tích bề mặt tiếp xúc pha/thể tích chất lỏng, m^2/m^3	Diện tích bề mặt tiếp xúc pha/thể tích bình phản ứng, m^2/m^3	Phần thể tích của chất lỏng	Thể tích chất lỏng/thể tích lớp phim
Tháp phun	~ 1200	~ 60	~ 0,05	~ 2 - 10
Tháp chêm	1200	100	0,08	10 - 100
Tháp mâm	1000	150	0,15	40 - 100
Khuấy sủi bọt	200	200	0,90	150 - 800
Tháp sủi bọt	20	20	0,98	4000 - 10000

2- Độ hòa tan

Với những phản ứng xảy ra trong pha khí, hệ số Henry có thể cho biết trở lực qua lớp phim khí có vai trò quan trọng hay không.

Xét biểu thức vận tốc truyền khối của A qua hai lớp phim khí và lỏng:

$$-r_A'' = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{a_k}} + \frac{H_A}{k_{A_l}}} \cdot \Delta p_A \quad (9.27)$$

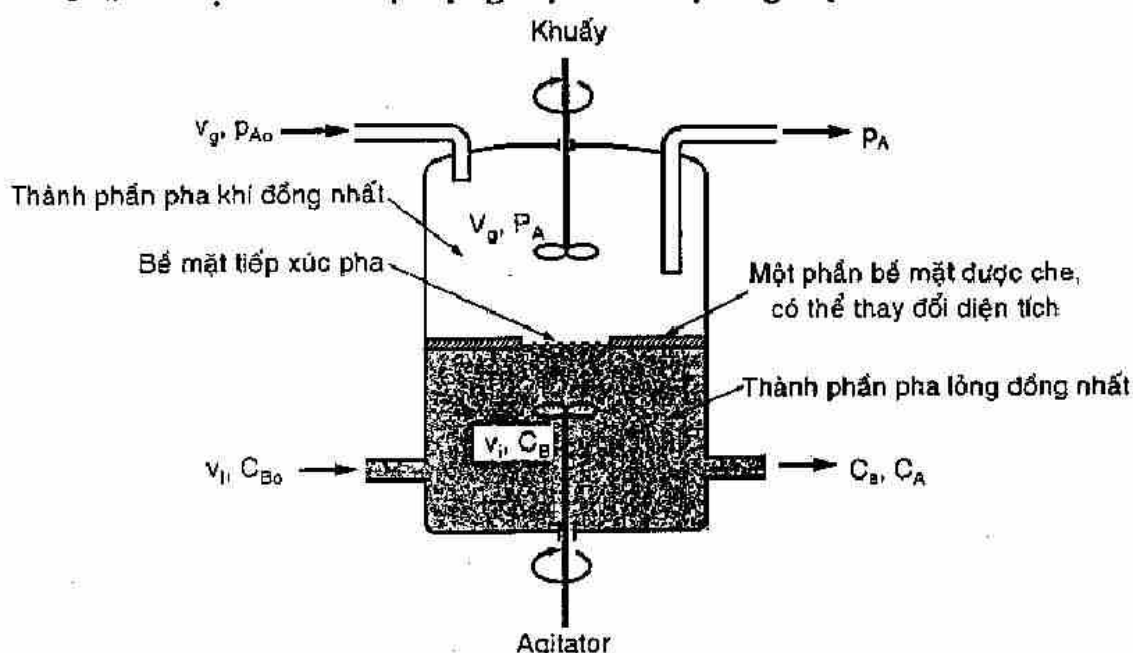
phim khí
phim lỏng

Ta có hai trường hợp:

(i) Tác chất A hòa tan ít, H_A lớn, nếu tất cả thông số khác không đổi thì phương trình vận tốc trên cho thấy trở lực khuếch tán qua lớp phim lỏng là lớn.

(ii) Tác chất A hòa tan nhiều, H_A nhỏ, lớp phim khí là thông số kiểm soát. Trong trường hợp này không cần thiết thêm B vào pha lỏng để tăng cường quá trình hấp thu.

3. Xác định chế độ động học từ thực nghiệm



Hình 9.3: Thiết bị thí nghiệm lý tưởng hóa có hai cánh khuấy để khảo sát động học phản ứng lưu chất - lưu chất

Một cách lý tưởng, cái chúng ta cần là một hệ thống thí nghiệm linh động đủ để có thể thay đổi các biến số một cách độc lập theo cách đã xác định trước và đo được tốc độ của những biến đổi này. Hình 9.3 mô tả một thiết bị phản ứng kép dùng để thu thập các thông tin để xác định chế độ động học. Những đặc điểm của thiết bị phản ứng kép là nồng độ pha khí và pha lỏng đồng nhất theo mô hình khuấy trộn, tốc độ khuấy trong mỗi pha có thể thay đổi độc lập, tỉ số diện tích bề mặt tiếp xúc pha/ thể tích chất lỏng có thể thay đổi bằng cách thay đổi diện tích bề mặt tiếp xúc và mức giá trị nồng độ của tác chất có thể tăng hoặc giảm bằng cách thay đổi lưu lượng hoặc thành phần nhập liệu.

Vì các pha chuyển động theo chế độ khuấy trộn nên tốc độ hấp thu và phản ứng có thể được xác định trực tiếp từ cân bằng vật chất. Ví dụ, dựa trên một đơn vị thể tích chất lỏng, ta có phương trình vận tốc cho cấu tử B.

$$-r_{B,l} = -\frac{1}{V_l} \frac{dN_B}{dt} = \frac{C_{B_0}}{\tau_l} = \frac{v_l(C_{B_0} - C_B)}{V_l} \quad (9.28)$$

cho cấu tử A là:

$$-r_{A,l} = -\frac{1}{V_l} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{r_{B,l}}{b} = \frac{v_{trg} P_t}{RTV_l} \left[\left(\frac{P_A}{p_{trg}} \right)_{vào} - \left(\frac{P_A}{p_{trg}} \right)_{ra} \right] \quad (9.29)$$

Tương tự dựa trên một đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc pha, ta có cho B là:

$$-r_B'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = -r_{B,l} \frac{V_l}{S} = \frac{v_l(C_{B_0} - C_B)}{S} \quad (9.30)$$

và cho A là:

$$-r_A'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{r_B''}{b} = \frac{v_{trg} P_t}{RTV_l} \left[\left(\frac{P_A}{p_{trg}} \right)_{vào} - \left(\frac{P_A}{p_{trg}} \right)_{ra} \right] \quad (9.31)$$

Với thiết bị thí nghiệm trên ta có thể có những thay đổi sau:

1- Tăng tốc độ khuấy của pha khí: Nếu tốc độ hấp thu và phản ứng tăng thì trở lực của pha khí là đáng kể, nếu không tăng thì trở lực pha khí có thể được bỏ qua.

2- Thay đổi S, V_l hoặc cả hai:

a) Nếu dN_A/dt độc lập với V_l nhưng tỉ lệ với S thì $M > 4$ và ta có các trường hợp A, B, C, D.

b) Nếu cả hai S và V_l đều ảnh hưởng lên dN_A/dt thì ở trong điều kiện $0,0004 < M < 4$ và ta có các trường hợp E, F hay G.

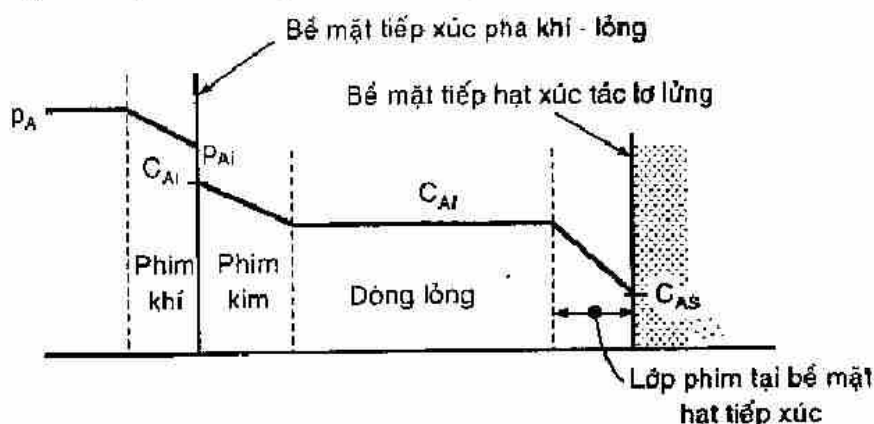
c) Nếu dN_A/dt tỉ lệ với V_l và độc lập với S thì $M < 0,0004$ và ta có trường hợp H.

Những phương pháp trên giúp thiết lập phương trình vận tốc và chế độ kiểm soát vận tốc và có thể sử dụng cho các trường hợp khác.

4- Động học phản ứng huyền phù

Trong trường hợp này khí chứa tác chất A được sục vào chất lỏng B chứa các hạt chất rắn lơ lửng và tác chất A phải di chuyển

đến bề mặt chất xúc tác để phản ứng với B. Với những phản ứng như vậy, những trở lực sau xảy ra nối tiếp (H.9.4).



Hình 9.4: Các trở lực xảy ra nối tiếp trong phản ứng huyền phù

Giai đoạn 1: Tác chất A khuếch tán qua lớp phim khí đến bề mặt tiếp xúc pha khí – lỏng.

Giai đoạn 2: A khuếch tán qua lớp phim lỏng để vào môi chất lỏng.

Giai đoạn 3: A khuếch tán qua lớp phim lỏng quanh bề mặt hạt xúc tác để đến bề mặt hạt xúc tác.

Giai đoạn 4: A phản ứng với B trên bề mặt hạt xúc tác.

Giả sử nồng độ B đủ lớn để phản ứng xảy ra là bậc 1 theo A với hằng số vận tốc là k_1 . Định nghĩa:

$$a_i = \frac{\text{Diện tích bề mặt tiếp xúc pha}}{\text{Thể tích chất lỏng}}$$

và

$$a_s = \frac{\text{Diện tích bề mặt hạt xúc tác}}{\text{Thể tích chất lỏng}}$$

Vận tốc của các giai đoạn trên được cho bởi:

$$\begin{aligned} -r_{A,i} &= -\frac{1}{V_l} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_{A_i} a_i (p_A - p_{A_i}) = k_{A_i} a_i (C_{A_i} - C_{A_i}) \\ &= k'_{A_i} a_s (C_{A_i} - C_{A_s}) = k_1 a_s C_{A_s} \end{aligned} \quad (9.32)$$

Kết hợp các phương trình trên, ta được:

$$-r_{A,i} = \frac{1}{\frac{1}{k_{A_i} a_i} + \frac{H_A}{k_{A_i} a_i} + \frac{H_A}{k'_{A_i} a_s} + \frac{H_A}{k_1 a_s}} \cdot p_A \quad (9.33)$$

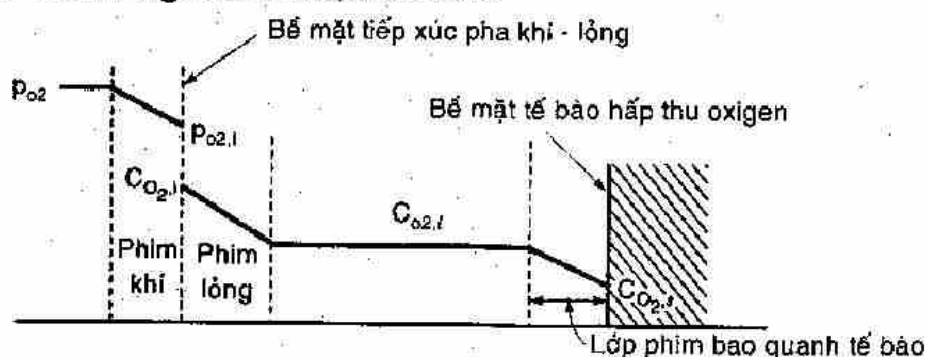
Tương tự như các trường hợp trên, ta cần xác định trở lực nào là chủ yếu: Tại bề mặt tiếp xúc pha khí – lỏng hay tại bề mặt xúc tác. Điều này được xác định dễ dàng bằng cách thay đổi lần lượt diện tích bề mặt tiếp xúc pha khí – lỏng và lượng chất xúc tác thêm vào.

Sắp xếp lại (9.33)

$$\frac{p_A}{-r_{A,l}} = \left(\frac{1}{k_{Ak}} + \frac{H_A}{k_{Al}} \right) \frac{1}{a_i} + \left(\frac{H_A}{k'_{al}} + \frac{H_A}{k_1} \right) \frac{1}{a_s} = C_1 \frac{1}{a_i} + C_2 \frac{1}{a_s} \quad (9.34)$$

Phản ứng hydrogen hóa các hợp chất hữu cơ là trường hợp tiêu biểu cho loại phản ứng này.

5- Phản ứng lên men hiếu khí



Hình 9.5: Trở lực cho quá trình hấp thu oxygen do các tế bào trong lên men hiếu khí

Ở đây oxygen trong pha khí phải truyền tới bề mặt tế bào đang phát triển trong pha lỏng. Phương trình động học trong trường hợp này tương tự như trường hợp phản ứng huyền phù. Hình 9.5 biểu diễn các trở lực và nồng độ của quá trình.

Vấn đề trong các thiết bị lên men là đảm bảo cung cấp lượng oxygen thích hợp cho quá trình hô hấp của tế bào, và như vậy cần duy trì nồng độ oxygen trong pha lỏng trên mức cần thiết cụ thể tối thiểu. Vì lý do này thiết bị lên men cần diện tích bề mặt tiếp xúc pha khí – lỏng lớn. Tổng quát, trở lực khuếch tán qua lớp phim lỏng là kiểm soát quá trình.

9.1.8 Kết luận

1- Những dạng phương trình vận tốc đề cập trên đây chỉ là một số dạng thường gặp. Đối với những loại phản ứng khác như phản ứng thuận nghịch, phản ứng nối tiếp, về nguyên tắc ta đều có thể xác định được biểu thức vận tốc. Điều khó khăn ở đây là xác định đúng

điều kiện biên và giải các phương trình vi phân phức tạp. Đối với các phản ứng phức tạp thường chỉ giải được gần đúng.

2- Trong khi thiết lập các biểu thức vận tốc, các tác giả thường sử dụng thuyết hai lớp phim hoặc thuyết thẩm thấu nhưng những kết quả nghiên cứu sau này cho thấy sự hiện diện của tạp chất trong pha lỏng có thể làm thay đổi hoàn toàn tính chất giao tiếp hai pha do sự thay đổi sức căng bề mặt. Hiện tượng này gọi là hiệu ứng Marangoni làm giảm hệ số truyền khối.

3- Sự có mặt của hiệu ứng Marangoni cùng với các thông số của hệ thống như $k_k, k_l, k, H_A...$ thường không được biết, mà nếu có biết cũng chỉ là gần đúng nên cần phải thận trọng khi sử dụng phương trình vận tốc. Thường thì bài toán được giải quyết bằng thực nghiệm để xác định chế độ động hóa học rồi dùng phương trình đơn giản nhất phù hợp. Điều này đủ để giúp ta lựa chọn thiết bị phản ứng thích hợp và thực hiện phương pháp khuếch đại đồng dạng.

4- Các phương trình trên được rút ra cho hệ khí - lỏng nhưng trong thực tế chúng có thể được áp dụng tổng quát cho hệ lưu chất - lưu chất bất kỳ nào với một số thay đổi cần thiết.

Ví dụ 9.1: Thực hiện quá trình hấp thu CO_2 vào nước bằng cách cho hỗn hợp CO_2 - không khí tiếp xúc với nước ở 25°C .

- Tính trở lực của lớp phim khí và lớp phim lỏng cho quá trình này.
- Để thiết kế tháp hấp thu, dùng phương trình vận tốc nào có dạng đơn giản nhất.
- Thực hiện quá trình hấp thu này với phản ứng hóa học có lợi không? Tại sao?

Giải: Các số liệu truyền khối của CO_2 trong không khí và trong nước là:

$$k_k a = 80 \text{ mol/h.l.at}; \quad k_l a = 25 \text{ h}^{-1}; \quad H_A = 30 \text{ at.l/mol}$$

- a) Gọi R_{tc} là trở lực tổng cộng của quá trình hấp thu:

$$R_{tc} = R_k + R_l$$

$$\frac{1}{K_k a} = \frac{1}{k_k a} + \frac{H_A}{k_l a} = \frac{1}{80} + \frac{30}{25} = 0,0125 + 1,2 = 1,2125 \text{ l.at.h/mol}$$

Tỉ lệ trở lực trong mỗi pha so với trở lực chung:

$$\frac{R_k}{R_{tc}} = \frac{0,0125}{1,2125} \times 100\% = 1,03\%; \quad \frac{R_l}{R_{tc}} = \frac{1,2}{1,2125} \times 100\% = 98,97\%$$

b) Vì $R_k \ll R_l$ nên phương trình vận tốc thu gọn còn:

$$-r_A = \frac{1}{\frac{1}{k_k a} + \frac{H_A}{k_l a}} \Delta p_A = \frac{k_l a}{H_A} \Delta p_A$$

Nhưng $\Delta p_A = H_A \Delta C_A$, do đó:

$$-r_A = k_l a \Delta C_A = k_l a (C_{a_i} - C_A)$$

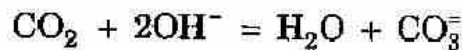
hay:
$$-r_A'' = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{-r_A}{a} = k_l \Delta C_A$$

c) Ta thấy trở lực của lớp phim lỏng khá lớn do đó mọi biện pháp để làm giảm trở lực này đều hữu hiệu và thực hiện phản ứng trong pha lỏng sẽ làm giảm trở lực và tăng quá trình hấp thu.

Ví dụ 9.2: Nếu dùng NaOH để thực hiện phản ứng với CO_2 trong pha lỏng nhằm gia tăng quá trình hấp thu CO_2 ở 25°C .

a) Sử dụng biểu thức vận tốc nào khi $p_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ at}$ và nồng độ của NaOH trong pha lỏng là $2M$.

b) Quá trình hấp thu có phản ứng đã tăng như thế nào so với quá trình hấp thu bằng nước nguyên chất như trong ví dụ 9.1. Giả sử phản ứng tức thời và có dạng:



c) Lập lại câu (a) và (b) với $p_{\text{CO}_2} = 0,2 \text{ at}$ và nồng độ NaOH trong nước là $0,2M$.

Giả sử hệ số truyền khối của CO_2 và NaOH trong nước là bằng nhau.

Giải: Vì hệ số truyền khối của CO_2 và NaOH trong nước là bằng nhau nên:

$$k_{\text{NaOH}} a = k_{\text{CO}_2} a = k_l a = 25 \text{ h}^{-1}$$

a) Ta xét nồng độ của NaOH trong nước có cao không?

$$k_k a \cdot p_A = 80 \times 0,01 = 0,8 \text{ mol/h.l}; \quad \frac{k_l a \cdot C_B}{b} = \frac{25 \times 2}{2} = 25 \text{ mol/h.l}$$

Vậy $k_k a p_A < \frac{k_l a C_B}{b}$. Do đó có thể xem như trở lực truyền khối

qua lớp phim khí kiểm soát quá trình và biểu thức vận tốc sử dụng là:

$$-r_A = -\frac{1}{V_l} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_k a p_A = \frac{p_A}{1/k_k a} \quad (\text{trường hợp B})$$

b) Mức độ gia tăng hấp thu là:

$$\frac{k_k a}{K_k a} = \frac{80}{1/1,2125} = 97 \text{ lần}$$

c) Tính lặp lại câu (a) và (b) với các giá trị khác của p_A và C_A :

$$\frac{k_l a C_B}{b} = \frac{25 \times 0,2}{2} = 2,5 \text{ mol/h.l}$$

$$k_k a p_A = 80 \times 0,2 = 16 \text{ mol/h.l}$$

Vậy $k_k a p_A > k_l a C_B / b$ nghĩa là nồng độ C_B không cao

Sự gia tăng quá trình hấp thu được đánh giá bằng hệ số tăng cường (vì trở lực của lớp phim khí không đáng kể).

$$E = 1 + \frac{D_{Bl} C_B}{b D_{Al} C_{Al}} = 1 + \frac{k_{Bl} C_B}{b k_{Al} C_{Al}} = 1 + \frac{C_B}{b C_{Al}}$$

Vì $p_{A_i} = p_A$ nên $p_{A_i} = H_A C_{A_i} = p_A$

$$E = 1 + \frac{C_B H_A}{b p_A} = 1 + \frac{0,2 \times 30}{2 \times 0,2} = 16$$

Trong trường hợp này dạng phương trình vận tốc sử dụng là:

$$-r_A = -\frac{1}{V_l} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_{A_i} C_{A_i} \left(1 + \frac{D_{Bl} C_B}{b D_{Al} C_{Al}}\right)$$

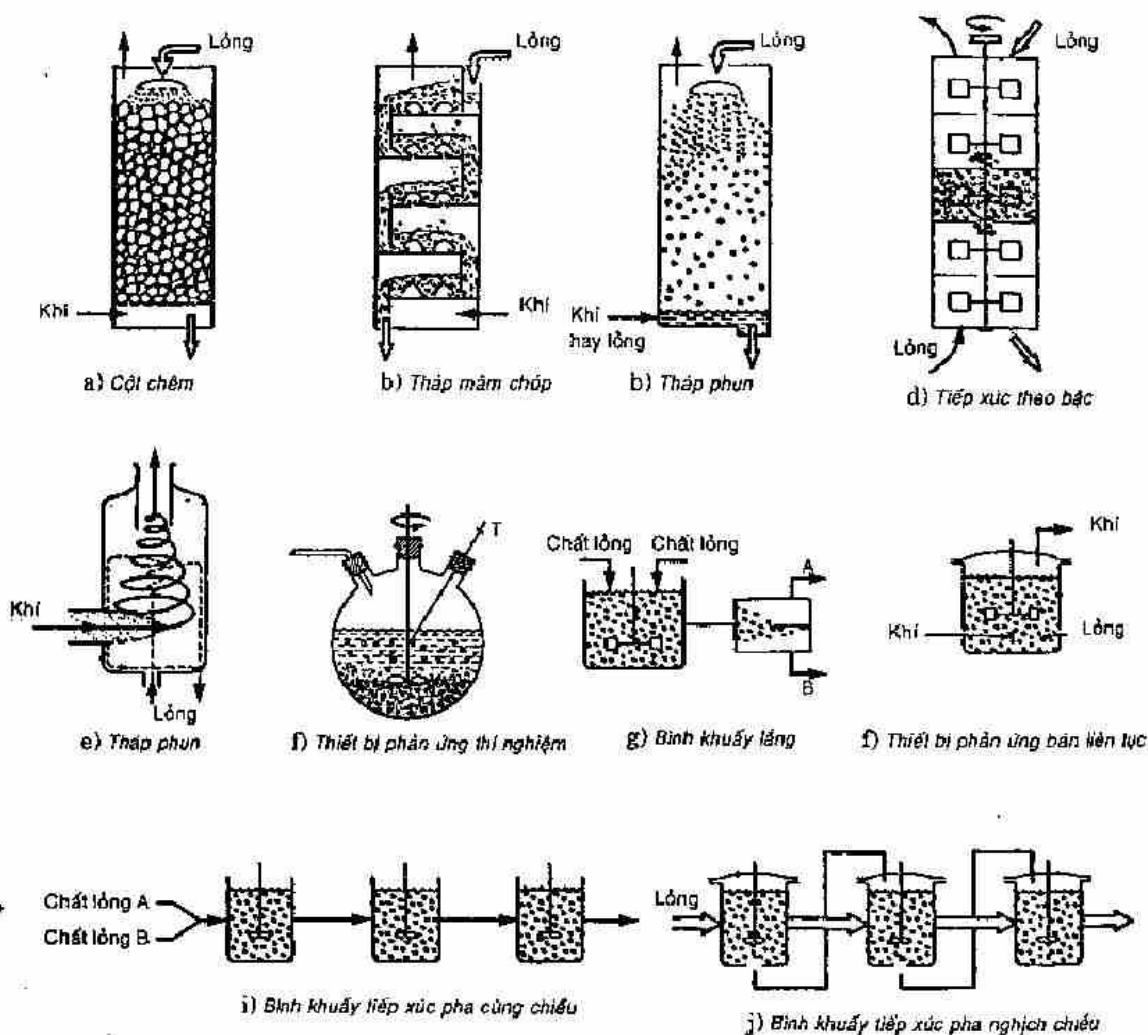
Như vậy vận tốc quá trình hấp thu có phản ứng tăng 16 lần so với quá trình hấp thu vật lý.

9.2 ÁP DỤNG VÀO THIẾT KẾ

Trong quá trình thiết kế thiết bị thực hiện phản ứng khí - lỏng, phương trình vận tốc và loại thiết bị có mối quan hệ rất mật thiết khi ta muốn đạt hiệu suất phản ứng cao.

9.2.1 Phân loại thiết bị phản ứng

Hình 9.6 trình bày các loại thiết bị phản ứng khí - lỏng khác nhau. Ta có thể chia các thiết bị này ra làm hai loại chính là loại tháp và loại bình khuấy trộn. Loại tháp xem như có chuyển động dạng ống và có thể điều hành theo phương pháp tiếp xúc pha cùng chiều hoặc nghịch chiều. Loại bình khuấy xem như lưu chất có chuyển động dạng khuấy trộn và cũng có thể điều hành theo phương pháp tiếp xúc pha cùng chiều hoặc nghịch chiều khi có nhiều bình khuấy mắc nối tiếp.



Hình 9.6: Các loại thiết bị phản ứng lưu chất - lưu chất

Thiết kế các thiết bị phản ứng như vậy sẽ thay đổi theo mô hình chuyển động của lưu chất, độ lớn tương đối giữa vận tốc phản ứng, vận tốc truyền khối và độ hòa tan của tác chất. Sau đây là một vài loại thiết bị tiêu biểu (H.9.6).

1- *Tháp chêm*: Tháp chêm được sử dụng để hấp thu một cấu tử từ hỗn hợp khí. Chất lỏng được phân phối lên bề mặt vật chêm và chất khí là pha liên tục. Tổn thất áp suất của dòng khí qua tháp tương đối thấp nên có thể sử dụng tháp chêm để xử lý một lượng lớn chất lỏng.

2- *Tháp phun*: giống như tháp chêm, tháp phun cũng có quá trình tiếp xúc pha liên tục. Thể tích chất lỏng lưu lại trong tháp tương đối ít, chất khí là pha liên tục.

3- *Tháp mâm*: Mâm có thể là loại chóp hoặc xuyên lỗ. Chất khí thổi bọt qua lớp chất lỏng trên mỗi mâm không lớn nên tổn thất áp

suất của pha khí qua tháp là thấp. Chất lỏng bị lưu lại trong tháp tương đối lớn hơn so với tháp phun, nhưng vẫn còn nhỏ. Tháp mâm thích hợp cho phương pháp tiếp xúc pha theo bậc và với lượng khí lớn.

4- *Tháp sục khí*: Tháp có cấu tạo tương đối đơn giản. Tháp chứa đầy chất lỏng và chất khí được cho sủi bọt vào đáy tháp qua ống phân phối khí. Chất lỏng bị giữ lại nhiều trong tháp. Bất lợi của loại tháp này là các bọt khí có khuynh hướng kết tụ lại để tạo thành những bọt khí lớn hơn và tổn thất áp suất của pha khí qua tháp lớn.

5- *Bình khuấy*: Trong bình khuấy pha lỏng được cho sủi bọt vào pha khí chứa trong bình. Phương pháp điều hành ở đây là bán liên tục. Cánh khuấy là loại turbin có hướng dòng. Bình khuấy tạo nên diện tích bề mặt tiếp xúc pha khí - lỏng lớn. Tuy nhiên so với tháp sủi bọt thì bình khuấy đòi hỏi phải giải quyết nhiều vấn đề về cơ khí nhất là khi lưu chất có tính ăn mòn cao hay khi hoạt động ở nhiệt độ và áp suất cao.

Để lựa chọn thích hợp một thiết bị ta phải biết là cần S lớn hay V_l lớn và như vậy cần biết áp dụng chế độ động học cho trường hợp nào (A đến H, H.9.6). Một yếu tố khác là tách tác chất A ra khỏi pha khí đến mức độ nào. Từ hai câu trả lời này sẽ quyết định dùng loại thiết bị nào dạng tháp hoặc nhiều đoạn. Sau đây là phương pháp thiết kế cho các pha chuyển động dạng ống nghịch chiều và cho các pha chuyển động khuấy trộn với các phương trình động học đơn giản. Các phương pháp này có thể suy rộng khi cần cho các dạng phương trình động học khác.

9.2.2 Phương pháp thiết kế

Qui ước các ký hiệu sau:

a - diện tích bề mặt tiếp xúc pha/thể tích thiết bị phản ứng, m^2/m^3

f - phân thể tích của pha trong đó phản ứng xảy ra

i - cấu tử bất kỳ, tác chất hoặc sản phẩm

A, B, R và S - các chất tham gia phản ứng

U - cấu tử trơ, không khuếch tán và không tham gia phản ứng

T - tổng số mol trong pha lỏng

$$Y_A = \frac{p_A}{p_u} \text{ - tỉ số mol của A trong pha khí}$$

$$X_A = \frac{C_A}{C_u} \text{ - tỉ số mol của A trong pha lỏng}$$

G, L - suất lượng mol tổng cộng của pha khí, lỏng cho một đơn vị tiết diện tháp

$$G_{tr} = \frac{G p_u}{P_t} \text{ - suất lượng mol của cấu tử trơ trong pha khí cho một đơn vị tiết diện tháp, mol/h.m}^2$$

$$L_{tr} = \frac{L C_u}{C_T} \text{ - suất lượng mol của cấu tử trơ trong pha lỏng cho một đơn vị tiết diện tháp, mol/h.m}^2$$

Từ các ký hiệu, ta có:

$$P_t = p_A + p_B + \dots + p_u \quad (9.35)$$

$$C_T = C_A + C_B + \dots + C_u$$

$$\begin{aligned} dY_A &= d\left(\frac{p_A}{p_u}\right) = \frac{p_u dp_A - p_A dp_u}{p_u^2} \\ dX_A &= d\left(\frac{C_A}{C_u}\right) = \frac{C_u dC_A - C_A dC_u}{C_u^2} \end{aligned} \quad (9.36)$$

1- Tháp có phản ứng nhanh. Trường hợp A, B, C hay D

Truyền khối không có phản ứng: Để xác định chiều cao tháp, kết hợp phương trình vận tốc với phương trình cân bằng vật chất, xét quá trình nghịch dòng ổn định, đẳng nhiệt, cân bằng vật chất cho tác chất A qua một phân tố thể tích.

$$(A \text{ mất đi trong pha khí}) = (A \text{ nhận được trong pha lỏng}) \quad (9.37a)$$

$$\begin{aligned} \text{hay } G_{tr} dY_A &= L_{tr} dX_A = \frac{G_{tr} P_t dp_A}{(P_t - p_A)^2} = \frac{L_{tr} C_T dC_A}{(C_T - C_A)^2} \\ &= d\left(\frac{G p_A}{P_t}\right) = d\left(\frac{L C_A}{C_T}\right) = \frac{G dp_A}{P_t - p_A} = \frac{L dC_A}{C_T - C_A} \end{aligned} \quad (9.37b)$$

Nếu nồng độ loãng $C_A \ll C_T$ và $p_A \ll P_t$ ta có $L \approx L_{tr}$ và $G \approx G_{tr}$, (9.37) thu gọn còn:

$$\frac{G_{tr}}{P_t} dp_A = \frac{L_{tr}}{C_T} dC_A \quad (9.38)$$

Tại một vị trí bất kỳ trong tháp tốc độ truyền khối của A cho một đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc pha là:

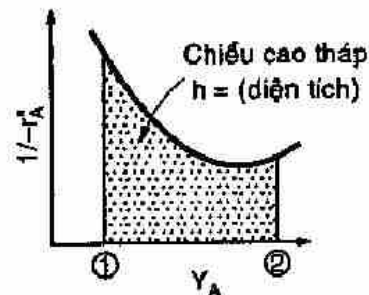
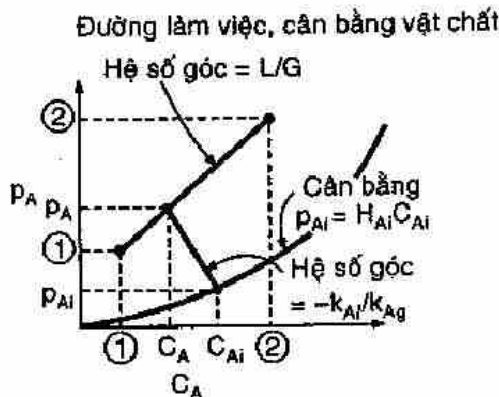
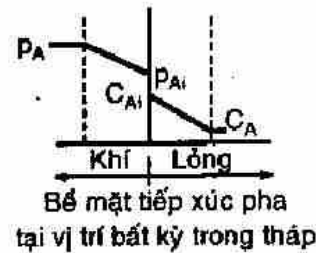
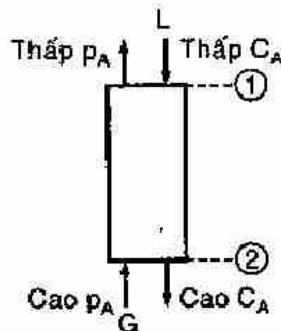
$$-r_A^n = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_{Ak}(p_A - p_{Ai}) = k_{Ai}(C_{Ai} - C_A) \quad (9.39)$$

Kết hợp (9.37) và (9.39) ta được phương trình tính chiều cao tháp cho quá trình hấp thu không có phản ứng:

$$\begin{aligned} h &= \frac{G_{tr}}{a} \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{-r_A^n} = G_{tr} P_t \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{k_{Ak} a (P_t - p_A)^2 (p_A - p_{Ai})} \\ &= L_{tr} C_T \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{k_{Ai} a (C_T - C_A)^2 (C_{Ai} - C_A)} \\ &= G \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{k_{Ak} a (P_t - p_A)(p_A - p_{Ai})} = L \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{k_{Ai} a (C_T - C_A)(C_{Ai} - C_A)} \quad (9.40) \end{aligned}$$

Với hỗn hợp loãng $L = L_{tr}$ và $G = G_{tr}$, ta có:

$$h = \frac{G_{tr}}{P_t k_{Ak} a} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{p_A - p_{Ai}} = \frac{L_{tr}}{C_T k_{Ai} a} \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{C_{Ai} - C_A}$$



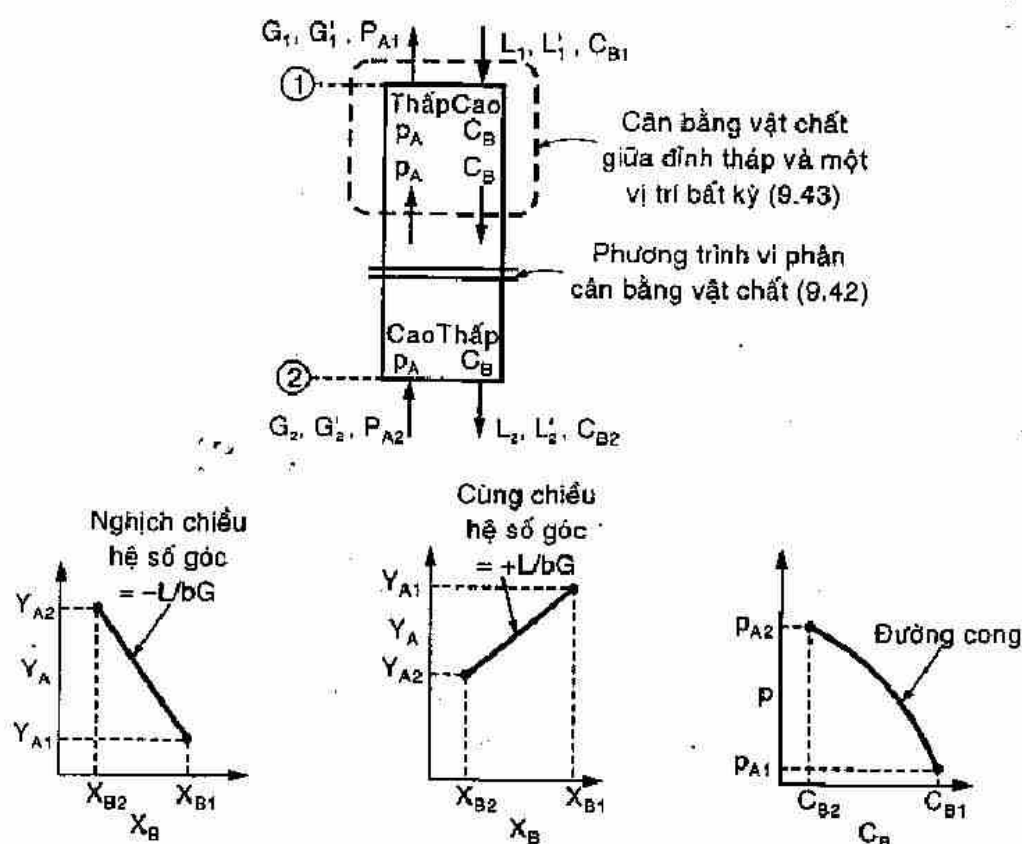
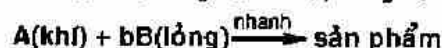
Hình 9.7: Thiết kế cho tháp hấp thu không có phản ứng

Hình 9.7 trình bày phương pháp tính toán ở trên cho hai pha chuyển động nghịch chiều. Với quá trình hai pha chuyển động cùng chiều, G được thay bằng $-G$.

Truyền khối với phản ứng: Trong trường hợp này phương trình vận tốc và phương trình cân bằng vật chất phải liên hệ được nồng độ của cả hai tác chất trong tháp.

Với phản ứng $A_{(k)} + bB_{(l)} \longrightarrow \text{sản phẩm}$

có vận tốc trung bình đến rất nhanh, hai pha tiếp xúc nghịch chiều có chuyển động dạng ống. Vì phản ứng chỉ xảy ra trong vùng gần bề mặt tiếp xúc pha nên có thể sử dụng thuyết hai lớp phim và các phương trình vận tốc (9.5) hay (9.12), hay (9.16) và (9.17), hay (9.22).



Hình 9.8: Cân bằng vật chất cho tháp hấp thụ kèm phản ứng

Trong cân bằng vật chất, A chỉ hiện diện trong khối khí và B chỉ hiện diện trong khối chất lỏng và một mol A phản ứng với b mol B nên theo hình 9.8, phương trình vi phân cân bằng vật chất cho hai pha chuyển động nghịch chiều là:

$$(A \text{ mất đi trong pha khí}) = \frac{1}{b} (B \text{ mất đi trong pha lỏng}) \quad (9.42a)$$

$$\text{hay: } G_{tr} dY_A = -\frac{L_{tr} dX_B}{b} = G_{tr} d\left(\frac{p_A}{p_u}\right) = -\frac{L_{tr} d}{b} \left(\frac{C_B}{C_u}\right) = d\left(\frac{Gp_A}{P_t}\right) = -\frac{1}{b} d\left(\frac{LC_B}{C_T}\right) \quad (9.42b)$$

Nếu hai pha chuyển động cùng chiều thì G' được thay bằng $-G_{tr}$. Sự khác biệt giữa quá trình truyền khối có và không có phản ứng trong những phương trình cân bằng vật chất là so sánh (9.37) và (9.42). Các nồng độ của hai pha tại một vị trí bất kỳ trong tháp được xác định theo các điều kiện ở hai đầu tháp bằng cách lấy tích phân (9.42):

$$\begin{aligned} G_{tr}(Y_A - Y_{A_1}) &= -\frac{L_{tr}(X_B - X_{B_1})}{b} = G_{tr}\left(\frac{p_A}{p_u} - \frac{p_{A_1}}{p_{u_1}}\right) = -\frac{L}{b}\left(\frac{C_B}{C_u} - \frac{C_{B_1}}{C_{u_1}}\right) \\ &= \frac{Gp_A}{P_t} - \frac{G_1p_{A_1}}{P_t} = -\frac{1}{b}\left(\frac{LC_B}{C_T} - \frac{L_1C_{B_1}}{C_{T_1}}\right) \end{aligned} \quad (9.43)$$

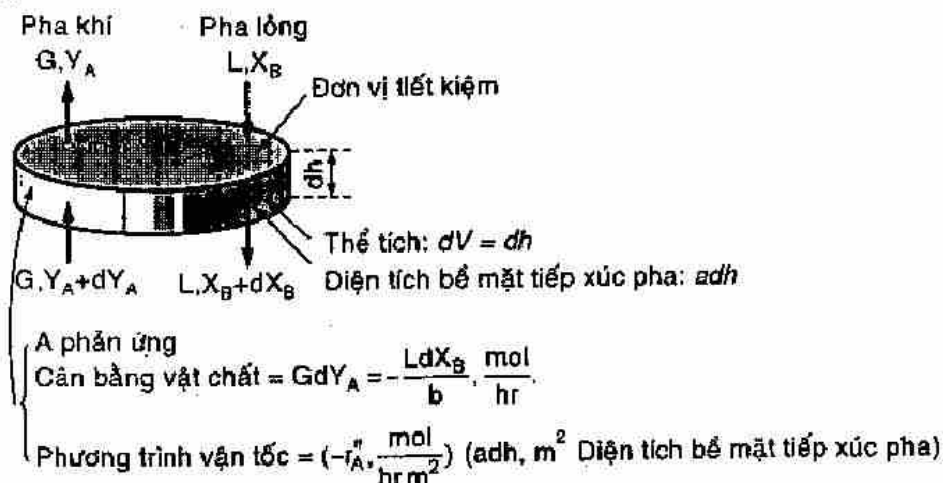
Trong trường hợp đặc biệt, (9.42) và (9.43) có thể đơn giản hơn. Với các tác chất tham gia phản ứng có nồng độ loãng $p_u = P_t$, $C_u = C_T$, phương trình vi phân cân bằng vật chất là:

$$\frac{G_{tr}}{P_t} dp_A = -\frac{L_{tr}}{bC_T} dC_B \quad (9.44)$$

và tích phân cho nồng độ tại một vị trí bất kỳ:

$$\frac{G_{tr}}{P_t} (p_A - p_{A_1}) = -\frac{L_{tr}}{bC_T} (C_B - C_{B_1}) \quad (9.45)$$

Một trường hợp đặc biệt khác là không có cấu tử trơ có mặt trong hai pha, nghĩa là mỗi pha chứa một tác chất nguyên chất, $L_{tr} = G_{tr} = 0$, khi đó phương trình cân bằng vật chất chỉ liên hệ đến G và L .



Hình 9.9: Phương trình thiết kế cho tháp hấp thu có phản ứng tại vùng bề mặt tiếp xúc pha

Chiều cao tháp được xác định bằng cách kết hợp phương trình vận tốc và phương trình cân bằng vật chất như hình 9.9. Dựa trên một đơn vị diện tích bề mặt tiếp xúc pha, ta có:

$$G_{tr} dY_A = -\frac{L_{tr} dX_B}{b}$$

$$= \left[\frac{(\text{mol A phản ứng})}{(\text{Diện tích tiếp xúc pha})(\text{Thời gian})} \right] \left[\frac{\text{Diện tích tiếp xúc pha}}{\text{Thể tích}} \left(\frac{\text{Chiều cao phân}}{\text{tổ thể tích}} \right) \right]$$

$$= -r_A'' a h \quad (9.46)$$

Sắp xếp lại và lấy tích phân theo A hoặc B:

$$h = G_{tr} \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(r_A'') a} = \frac{L_{tr}}{b} \int_{X_{B2}}^{X_{B1}} \frac{dX_B}{(-r_A'') a} \quad (9.47)$$

trong đó dY_A và dX_B được cho bởi (9.35) và (9.36).

Với hỗn hợp loãng:

$$h = \frac{G_{tr}}{P_i} \int_{P_{A1}}^{P_{A2}} \frac{dP_A}{(-r_A'') a} = \frac{L_{tr}}{b C_T} \int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{(-r_A'') a} \quad (9.48)$$

Thay các biểu thức thích hợp (9.5), (9.12), (9.16), (9.17) hay (9.20) vào (9.47) hoặc (9.48) sẽ được chiều cao tháp. Thường tích phân được lấy bằng đồ thị hoặc phương pháp số.

Ví dụ 9.3: Nồng độ chất không tinh khiết A trong không khí được giảm 0,1% xuống còn 0,02% bằng cách cho A hấp thu vào nước tinh khiết. Tìm chiều cao tháp cho quá trình hấp thu nghịch chiều. *Số liệu:*

Với tháp chêm: $k_{A_k} a = 32.000 \text{ mol/h.m}^3 \cdot \text{at}$; $k_{A_l} a = 0,1 \text{ h}^{-1}$

Độ hòa tan của A vào nước tinh khiết cho bởi: $H_A = 125 \times 10^{-6} \text{ at.m}^3/\text{mol}$

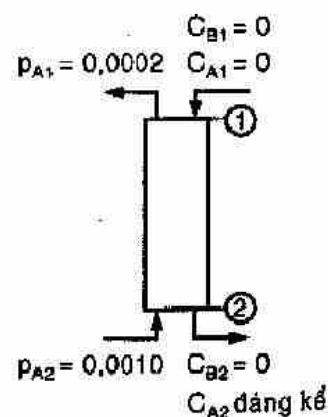
Suất lượng của pha lỏng và khí là:

$$L = L_{tr} = 7 \times 10^5 \text{ mol/h.m}^2$$

$$G = G_{tr} = 1 \times 10^5 \text{ mol/h.m}^2 \text{ tại } P_i = 1 \text{ at}$$

Khối lượng riêng mol của chất lỏng ở điều kiện này là $C_T = 56.000 \text{ mol/m}^3$

Giải: Vì hỗn hợp loãng nên sử dụng (9.38). Lấy tích phân được



Hình 9.10: Ví dụ 9.3

$$p_A - p_{A1} = \frac{L_{tr}}{G_{tr}} \cdot \frac{P_t}{C_T} (C_A - C_{A1})$$

hay:
$$p_A - 0,0002 = \frac{(7 \times 10^5)(1)}{(1 \times 10^5)(56.000)} \cdot (C_A - 0)$$

$$8000 p_A - 1,6 = C_A$$

Từ đó nồng độ của A trong dòng lỏng ra ở đáy tháp là:

$$C_{A2} = 8000 (0,0010) - 1,6 = 6,4 \text{ mol/m}^3$$

Chọn một số giá trị p_A trong tháp, xác định được C_A tương ứng, tính áp suất riêng phần cân bằng của A, p_A^* , sau đó tính động lực tổng quát cho quá trình hấp thu như bảng 9.3.

Bảng 9.3: Kết quả tính ví dụ 9.3

p_A	C_A	$p_A^* = H_A C_A$	$\Delta p_A = p_A - p_A^*$
0,0002	0	0	0,0002
0,0006	3,2	0,0004	0,0002
0,0010	6,4	0,0008	0,0002

Hệ số truyền khối tổng quát dựa trên một đơn vị thể tích tháp

$$\frac{1}{K_{Ak}a} = \frac{1}{k_{Ak}a} + \frac{H_A}{k_l a} = \frac{1}{32.000} + \frac{125 \times 10^{-6}}{0,1} = 0,001283$$

Vậy: $K_{Ak}a = 780 \text{ mol/h.m}^3 \cdot \text{at}$

Chiều cao tháp được cho bởi (9.41), hay

$$h = \frac{G}{P_t} \int \frac{dp_A}{(-r_A^*)a} = \frac{G}{P_t} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{K_{Ak}a \Delta p_a} = 1 \times 10^5 \int_{0,0002}^{0,0010} \frac{dp_A}{(780)(0,0002)} = 513 \text{ m}$$

Ở đây trở lực lớp phim lỏng chiếm trên 95% trở lực tổng quát, do đó nếu xem như lớp phim lỏng kiểm soát quá trình cũng không mắc nhiều sai số. Quá trình cần thêm tác chất B để tăng hiệu quả hấp thu.

Ví dụ 9.4: Trong pha lỏng ở ví dụ 9.3, ở đây thêm vào tác chất B có nồng độ cao, $C_{B1} = 800 \text{ mol/m}^3$ hay gần bằng 0,8N. Phản ứng như sau:



xảy ra trong pha lỏng và rất nhanh. Giả sử hệ số khuếch tán của A và B trong pha lỏng là bằng nhau $k_{A_l} = k_{B_l} = k_l$.

Giải: 1- Cân bằng vật chất:

Với hỗn hợp loãng, phản ứng nhanh (9.45) cho:

$$p_A - p_{A1} = \frac{L_{tr} P_t}{G_{tr} b C_T} (C_{B1} - C_B)$$

$$p_A - 0,0002 = \frac{(7 \times 10^5)(1)}{(1 \times 10^5)(56000)} (800 - C_B)$$

$$8000 p_A = 801,6 - C_B$$

2- Xác định phương trình vận tốc:

Kiểm tra điều kiện hai đầu tháp

Đỉnh: $k_{A_k} a p_A = 32.000 \times 0,0002 = 64 \text{ mol/h.m}^3$

$$k_l a C_B = 0,1 \times 800 = 80 \text{ mol/h.m}^3$$

Đáy: $k_{A_k} a p_A = 32; k_l a C_B = 79,36$

Tại hai đầu tháp $k_{A_k} a p_A < k_l a C_B$ do đó trở lực pha khí kiểm soát nên áp dụng (9.12)

3- Chiều cao tháp: Từ (9.48) và (9.12)

$$h = \frac{G_{tr}}{P_t} \int \frac{dp_A}{(-r_A') a} = \frac{G_{tr}}{P_t} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{k_{A_k} a p_A} = 1.10^5 \int_{0,0002}^{0,0010} \frac{dp_A}{32000 p_A} = 5,0 \text{ m}$$

Với quá trình hấp thu vật lý, pha lỏng kiểm soát. Khi tạo nên phản ứng trong pha lỏng, pha khí kiểm soát quá trình. Phản ứng đã làm giảm trở lực của pha lỏng và kết quả chiều cao tháp từ 513 m giảm còn 5 m.

Ví dụ 9.5: Lập lại ví dụ 9.4 nếu nhập liệu có $C_{B1} = 32 \text{ mol/m}^3$.

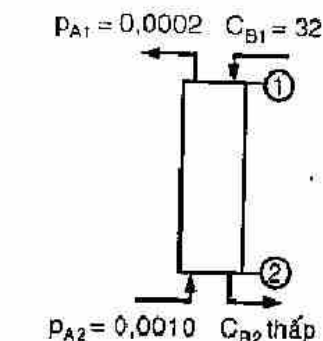
Giải: Hình 9.12 trình bày các dòng vào và ra khỏi thiết bị. Lời giải gồm các bước sau

1- Cân bằng vật chất: Như ví dụ 9.4, phương trình 9.45 cho ta sự liên hệ nồng độ hai pha tại một vị trí bất kỳ.

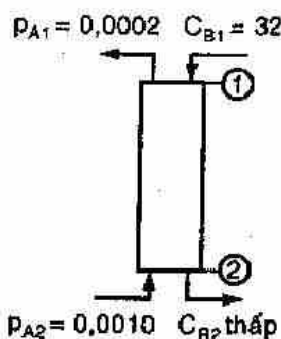
$$8000 p_A = 33,6 - C_B$$

Vậy tại đáy tháp:

$$C_{B2} = 33,6 - 8000 \times 0,0010 = 25,6 \text{ mol/m}^3$$



Hình 9.11: Ví dụ 9.4



Hình 9.12: Ví dụ 9.5

2- Phương trình vận tốc: Kiểm tra tại đỉnh và đáy tháp

Đỉnh: $k_{A_k} a p_A = 64 \text{ mol/h.m}^3$; $k_l a C_B = 3,2 \text{ mol/h.m}^3$

Đáy: $k_{A_k} a p_A = 32 \text{ mol/m}^3.h$; $k_l a C_B = 2,56 \text{ mol/m}^3.h$

Tại hai đầu tháp $k_{A_k} a p_A > k_l a C_B$, do đó phản ứng xảy ra trong lớp phim lỏng, áp dụng (9.6)

$$-r_A^* = \frac{H_A C_B + p_A}{1/k_{A_k} + H_A/k_l}$$

3- Chiều cao tháp: Tại một số ví dụ xác định giá trị $H_A C_B + p_A$ như bảng 9.4. Vậy chiều cao tháp là:

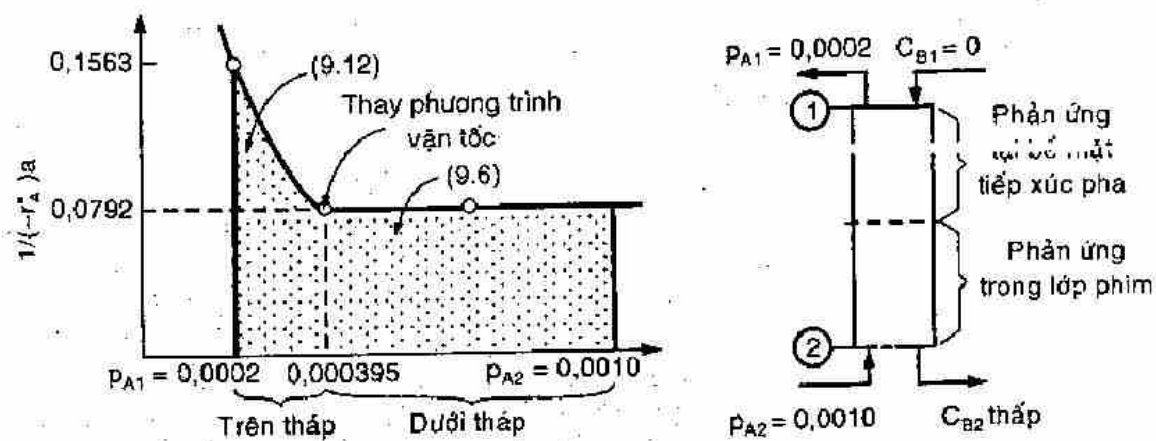
$$h = \frac{G_{tr}}{P_t} \int \frac{dp_A}{(-r_A^*) a} = \frac{G_{tr}}{P_t} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{1/k_{A_k} a + H_A/k_l a}{K_{A_k} a + p_a} dp_A$$

$$= 1 \times 10^5 \int_{0,0002}^{0,0010} \frac{(0,001283) a p_A}{0,0042} dp_A = 24,4 \text{ m}$$

Bảng 9.4: Ví dụ 9.5

p_A	C_B từ cân bằng vật chất	$H_A C_B$	$p_A + H_A C_B$
0,0002	32,0	0,0040	0,0042
0,0006	28,8	0,0036	0,0042
0,0010	25,6	0,0032	0,0042

Ví dụ 9.6: Lập lại ví dụ 9.4 với nhập liệu có $C_B = 128 \text{ mol/m}^3$.



Hình 9.13: Ví dụ 9.6

Giải:

1- *Cân bằng vật chất:* Phương trình liên hệ nồng độ hai pha tại vị trí bất kỳ: $8000p_A = 129,6 - C_B$ từ đó xác định nồng độ tại đáy tháp: $C_{B_2} = 121,6 \text{ mol/m}^3$.

2- *Phương trình vận tốc:* kiểm tra hai đầu tháp

Đỉnh: $k_{A_k}ap_A = 64 \text{ mol/h.m}^3$; $k_laC_A = 12,8 \text{ mol/h.m}^3$

Đáy: $k_{A_k}ap_A = 32 \text{ mol/m}^3.h$; $k_laC_B = 12,16 \text{ mol/m}^3.h$

Tại đỉnh $k_{A_k}p_A < k_lC_B$ do áp dụng (9.12). Tại đáy $k_{A_k}p_A > k_lC_B$ nên áp dụng (9.6).

Xác định điều kiện tại đó vùng phản ứng đạt đến diện tích bề mặt tiếp xúc pha và thay đổi dạng phương trình vận tốc. Điều này xảy ra tại: $k_{A_k}p_A = k_lC_B$ hay $3,2 \times 10^5 p_A = C_B$

Kết hợp phương trình cân bằng vật chất giải ra được $p_A = 0,000395$.

3- *Chiều cao tháp:* Bảng 9.5 trình bày kết quả tính và tại $p_A = 0,000395$, tốc độ phản ứng tính được theo (9.6) và (9.12) là giống nhau.

Chiều cao tháp được xác định theo biểu thức sau:

$$h = h_{\text{trên tháp}} + h_{\text{dưới tháp}}$$

$$\begin{aligned} & \frac{G_{tr}}{P_t} \int_{0,0002}^{0,000395} \frac{dp_A}{k_{A_k}ap_A} + \frac{G_{tr}}{P_t} \int_{0,000395}^{0,0010} \frac{1/k_{A_k}a + H_A/k_la}{p_A + H_AC_B} dp_A \\ &= \frac{(1 \times 10^5)}{(32.000)} \left(\ln \frac{3,95}{2} \right) + (1 \times 10^5) \frac{(1/780)(0,000605)}{(0,0162)} = 2,1 + 4,8 = 6,9 \text{ m} \end{aligned}$$

Bảng 9.5: Ví dụ 9.6

p_A	C_B	H_AC_B	$p_A + H_AC_B$	$K_{A_k}a$	$(-r_A'')a$	$\frac{1}{(-r_A'')a}$
0,000200				32.000	6,4	0,1563 0,0792 } dùng (9.12)
0,000395				32.000	12,64	
0,000395	126,4	0,0158	0,0162	780	12,64	0,0792 0,0792 } dùng (9.6)
0,000700	124,0	0,0155	0,0162	780	12,64	
0,001000	121,6	0,0152	0,0162	780	12,64	

2- Tháp cho phản ứng chậm - hai pha chuyển động cùng chiều hoặc ngược chiều

Khi phản ứng xảy ra rất chậm so với quá trình truyền khối, thuyết hai lớp phim không áp dụng được và vận tốc phản ứng được biểu diễn theo một đơn vị thể tích pha phản ứng thay vì diện tích bề mặt xúc pha.

Xác định chiều cao tháp trong trường hợp này nói chung là khó vì sự phức tạp của phương trình cân bằng vật chất (tác chất hiện diện với lượng đáng kể trong cả hai pha). Nói chung ta sử dụng các phương pháp tính toán như trong quá trình trích ly (giản đồ tam giác, giản đồ Janecke).

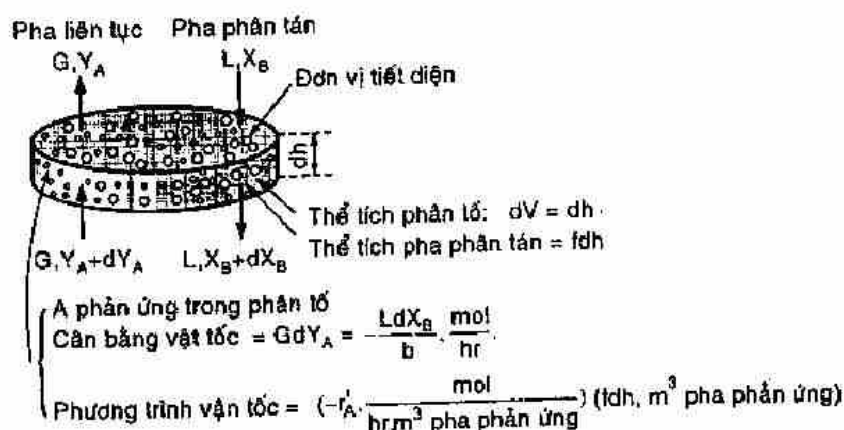
Xét phản ứng: $A \text{ (khí)} + B \text{ (lỏng)} \rightarrow \text{sản phẩm}$

với các điều kiện sau cho cân bằng vật chất: B không bay hơi vào pha khí, lượng A chưa phản ứng trong lỏng là nhỏ so với lượng A trong pha khí. Như vậy B không phản ứng chảy xuống trong pha lỏng và A không phản ứng đi lên trong pha khí, áp dụng phương trình cân bằng vật chất (9.42).

Để ý rằng một mol A phản ứng trong pha lỏng được thay bằng một mol A trong pha khí. Kết hợp phương trình vận tốc với cân bằng vật chất, ta được:

$$G_{tr} dY_A = \frac{L_{tr} dX_B}{b} = \frac{(\text{mol A phản ứng})}{(\text{Thể tích chất lỏng}) (\text{Thời gian})} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{(\text{Thể tích chất lỏng})}{(\text{Tổng thể tích})} (\text{chiều cao phân tố}) = (-r_A) f dh \quad (9.49)$$



Hình 9.14: Thiết lập phương trình thiết kế cho tháp có phản ứng chậm xảy ra trong pha phân tán. Tốc độ dựa trên một đơn vị thể tích

Do phương trình vận tốc dựa trên một đơn vị thể tích tổng cộng lưu chất do đó f là phần thể tích của pha phản ứng xuất hiện trong (9.49) thay cho diện tích bề mặt tiếp xúc pha. Lấy tích phân ta được:

$$H = \frac{G}{f} \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(-r_A)} = \frac{L}{bf} \int_{X_{B2}}^{X_{B1}} \frac{dX_B}{(-r_A)} \quad (9.50)$$

với dY_A và dX_A được cho bởi (9.35) và (9.36) và $(-r_A)$ là phương trình vận tốc thích hợp cho một đơn vị thể tích, ví dụ (9.16). Phương trình (9.50) có thể có các dạng khác khi áp dụng vào các trường hợp cụ thể.

Ví dụ, xét một tháp phun trong đó B được phun thành giọt có nồng độ loãng, A trong pha khí và phản ứng giữa A và B có phương trình vận tốc là 9.16. Nếu nồng độ của A trong pha khí được xem như không đổi qua cả tháp thì (9.50) có dạng:

$$h = \frac{L}{bf} \int \frac{d(C_B/C_T)}{k C_A C_B} = \frac{L}{bf k C_A C_T} \int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{C_B} = \frac{L H_A}{bf k p_A C_T} \ln \frac{C_{B1}}{C_{B2}} \quad (9.51)$$

Ví dụ sau đây sẽ cho thấy một dạng khác của phương trình thiết kế do ở dạng phương trình cân bằng vật chất sử dụng.

Ví dụ 9.7: Benzene được clor hóa bằng cách cho tiếp xúc nghịch chiều với khí clor nguyên chất. Phản ứng như sau:



xảy ra chậm, sơ đẳng, không thuận nghịch và trong pha lỏng giữa clor hòa tan với benzene. Các giả sử như sau:

Khối lượng riêng mol chất lỏng không đổi, $C_T = \text{const}$

Áp suất pha khí không đổi, $P_t = \text{const}$

Hai pha có chuyển động dạng ống trong tháp

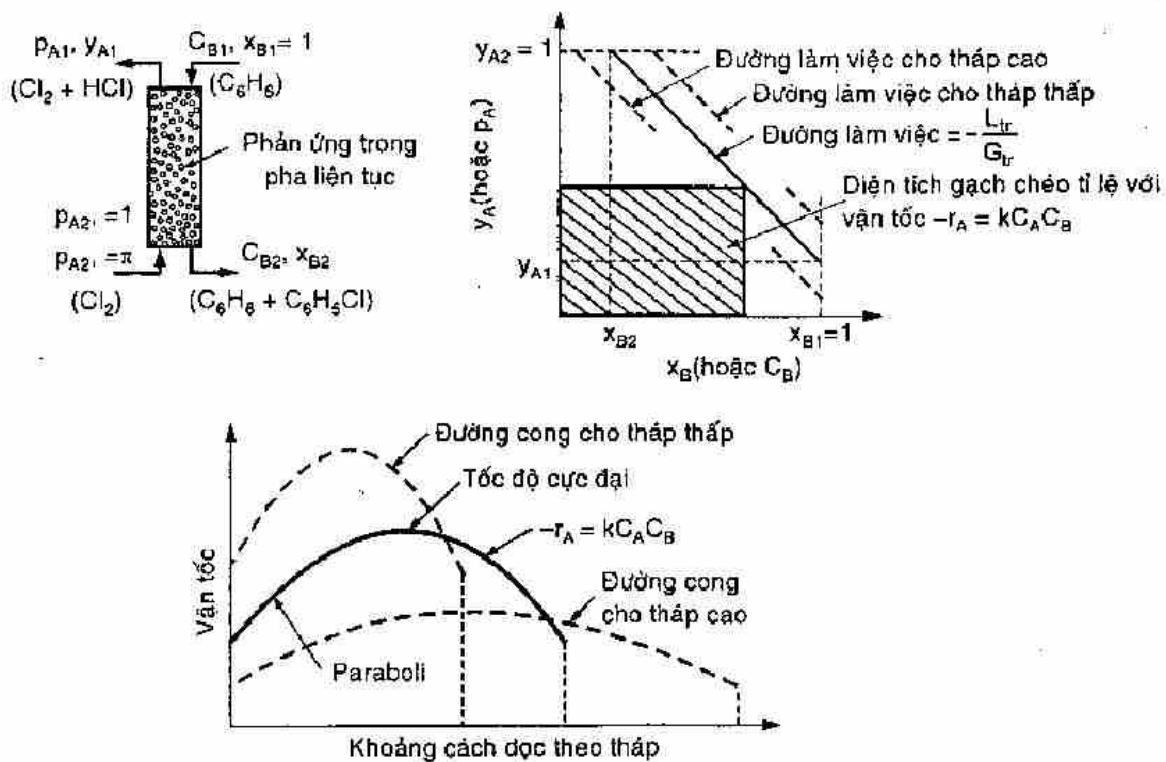
Lượng clor hòa tan và không phản ứng trong pha lỏng nhỏ.

Lượng HCl hòa tan trong pha lỏng không đáng kể

H_A là hằng số.

Bỏ qua phản ứng giữa $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ và Cl_2 .

Tìm biểu thức tính chiều cao tháp theo những biến số của hệ thống.



Hình 9.15: Ví dụ 9.7

Giải:

Đặt A = clor; B = benzene; R = monoclorobenzene; S = clorhidric acid. Phương trình cân bằng vật chất có thể tính theo L và G vì không có cấu tử trơ có mặt trong hai pha, nhưng ta để ý là một mol clor phản ứng sẽ có một mol HCl tạo thành và trở lại pha khí do đó suất lượng mol tổng cộng của pha khí là không đổi. Tương tự suất lượng mol tổng cộng của pha lỏng không đổi vì cứ một mol benzene phản ứng sẽ tạo thành một mol clorobenzene trong pha lỏng. Như vậy phương trình cân bằng vật chất (9.42) là:

$$d\left(\frac{Gp_A}{P_t}\right) = \frac{-1}{b} d\left(\frac{LC_B}{C_T}\right); \quad \text{hay:} \quad \frac{G}{P_t} dp_A = -\frac{L}{C_T} dC_B$$

Kết hợp với phương trình vận tốc phản ứng dựa trên một đơn vị thể tích pha liên tục

$$(-r_A) = (-r_B) = kC_A C_B$$

$$\text{ta được:} \quad \frac{G}{P_t} dp_A = \frac{-L}{C_T} dC_B = kC_A C_B f dh \quad (\text{A})$$

với f là phần thể tích của pha phản ứng hay pha lỏng.

Sắp xếp lại và lấy tích phân:

$$h = \frac{GH_A}{kfP_t} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{p_A C_B} = \frac{LH_A}{kfC_T} \int_{C_{B1}}^{C_{B2}} \frac{dC_B}{p_A C_B} \quad (B)$$

với p_A và C_B liên hệ với nhau qua phương trình cân bằng vật chất. Lấy tích phân phương trình vi phân cân bằng vật chất (A) ta được nồng độ tại vị trí bất kỳ trong tháp.

$$C_B = C_T - \frac{GC_T}{LP_t}(p_A - p_{A1}) \quad (C)$$

Thay (C) vào (B) và lấy tích phân cho ta biểu thức:

$$h = \frac{-GH_A}{fC_T k [P_t + (G/L)p_{A1}]} \ln \frac{p_{A1} [P_t - (G/L)(P_t - p_{A1})]}{P_t^2}$$

hay biểu diễn theo phân mol

$$h = \frac{-GH_A}{fP_t C_T k [1 + (G/L)y_{A1}]} \ln y_{A1} \left[1 - \frac{G}{L}(1 - y_{A1}) \right] \quad (9.52)$$

trong đó: $y = \frac{p_A}{P_t}$, và $x_A = \frac{C_A}{C_T}$

Hình 9.15 cho thấy vận tốc cực đại tại một vị trí nào đó trong tháp, giảm tại hai đầu tháp vì tại đó nồng độ của tác chất này hoặc tác chất kia rất thấp.

3- Hệ bình khuấy - lắng (hai pha có chuyển động khuấy trộn)

Hệ bình khuấy - lắng được dùng để tạo sự tiếp xúc và tách pha hai lưu chất không hòa tan. Với hệ khí - lỏng vì hai pha có khối lượng riêng rất khác nhau nên thiết bị lắng không cần thiết. Hệ bình khuấy - lắng thường được dùng cho phản ứng chậm.

Bình khuấy - lắng một giai đoạn được trình bày trên hình 9.6g.

Với tác chất A trong pha khí, tác chất B trong pha lỏng, phương trình vận tốc dựa trên một đơn vị thể tích của hỗn hợp là:

$$-r_A = \frac{-1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_t C_A C_B \quad (9.53)$$

trong đó: C_A, C_B - nồng độ của A và B trong hỗn hợp; k_t - độ đo tổng quát bao gồm hằng số vận tốc phản ứng, tỉ số thể tích của hai pha, trạng thái phân tán... Ở đây ta có thể cho B với lượng thừa.

Với hệ một pha tỉ số mol nhập liệu hai tác chất quyết định dạng phương trình vận tốc sử dụng và khi tỉ số này bằng một phương trình sẽ có dạng đơn giản. Tuy nhiên, trong trường hợp hai pha không hòa tan, ba thông số sau đây có thể thay đổi độc lập:

$\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}$ - tỉ số nồng độ đầu trong nhập liệu

$\frac{F_{B_0}}{F_{A_0}}$ - tỉ số suất lượng mol nhập liệu

$\frac{V_B}{V_A}$ - tỉ số thể tích của hai pha.

và điều này dẫn đến sự phức tạp cho bài toán. Trường hợp đơn giản chỉ xảy ra khi:

$$\bar{t}_A = \bar{t}_B \quad (9.54)$$

và: $F_{A_0} = F_{B_0} \quad (9.55)$

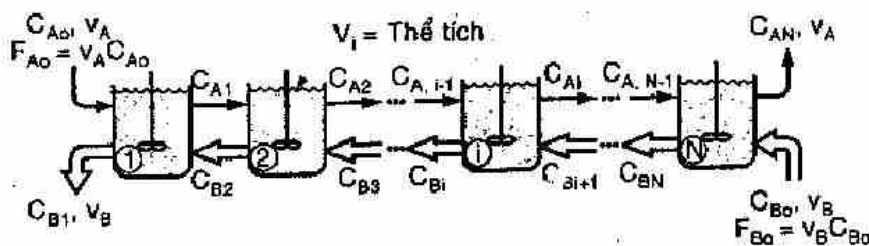
Với quá trình tiếp xúc nghịch chiều của hai pha không hòa tan, phương trình động học tổng quát chỉ có thể giải bằng phương pháp số. Tuy nhiên với phương trình vận tốc phản ứng bậc 2 (9.53), ta có thể rút ra lời giải giải tích. Với N đoạn bằng nhau như hình 9.16, ta được:

$$V_{tổng} = \frac{Nv_A}{C_{B_0}k_1L_3} \left[\left(\frac{L_2}{L_1} \right)^{1/N} - 1 \right] \quad (9.56)$$

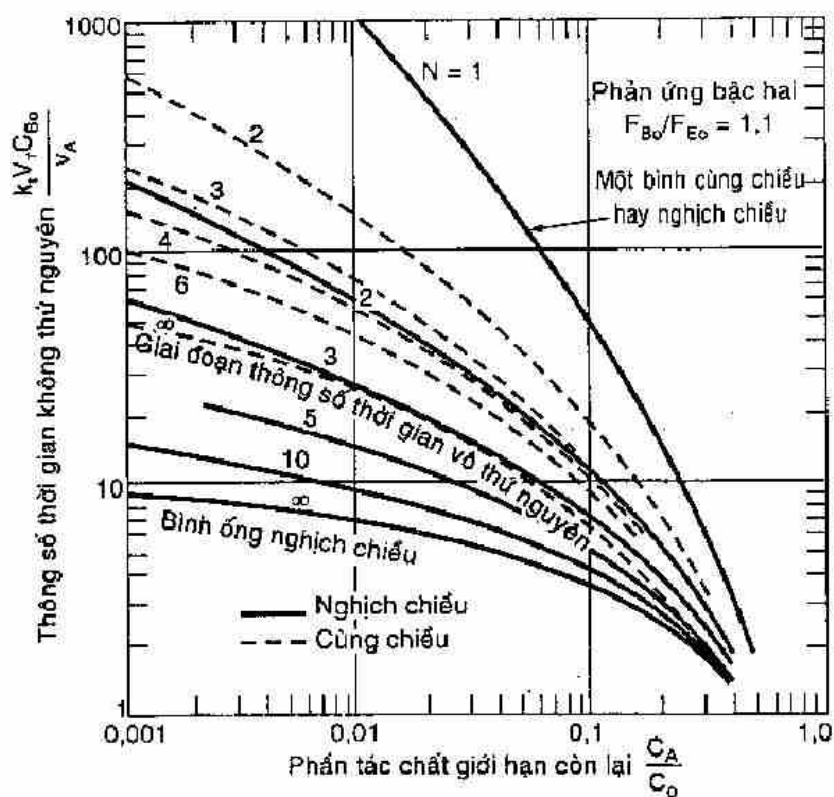
trong đó: $L_1 = 1 - \frac{F_{A_0}}{F_{B_0}} X_A \quad (9.57)$

$$L_2 = \frac{1}{1 - X_A} \quad (9.58)$$

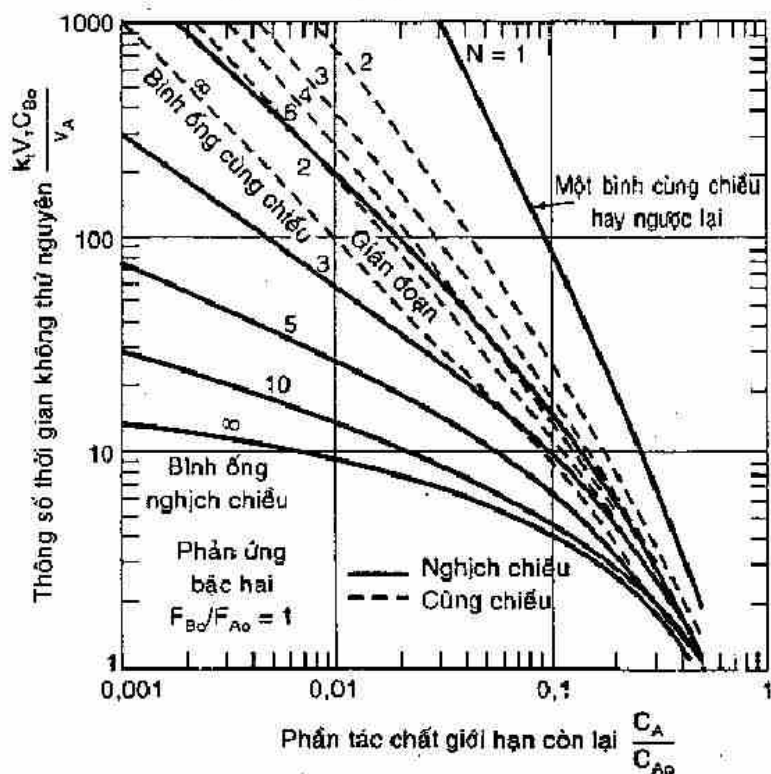
$$L_3 = 1 + \frac{F_{A_0}}{F_{B_0}} (1 - X_A) \quad (9.59)$$



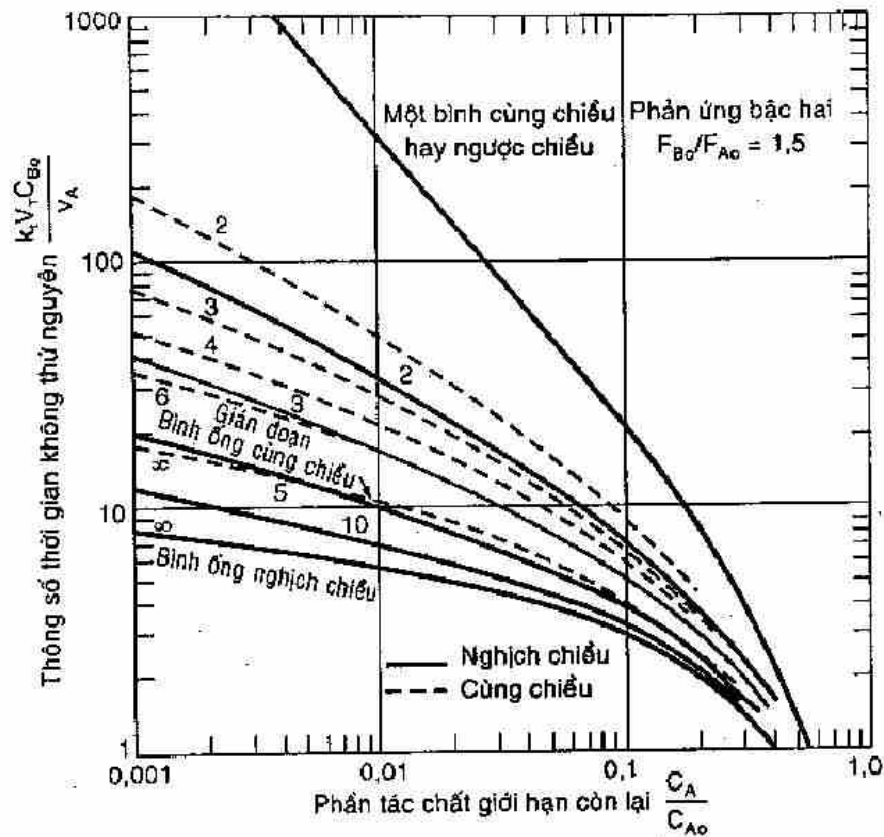
Hình 9.16: N đoạn khuấy nghịch chiều



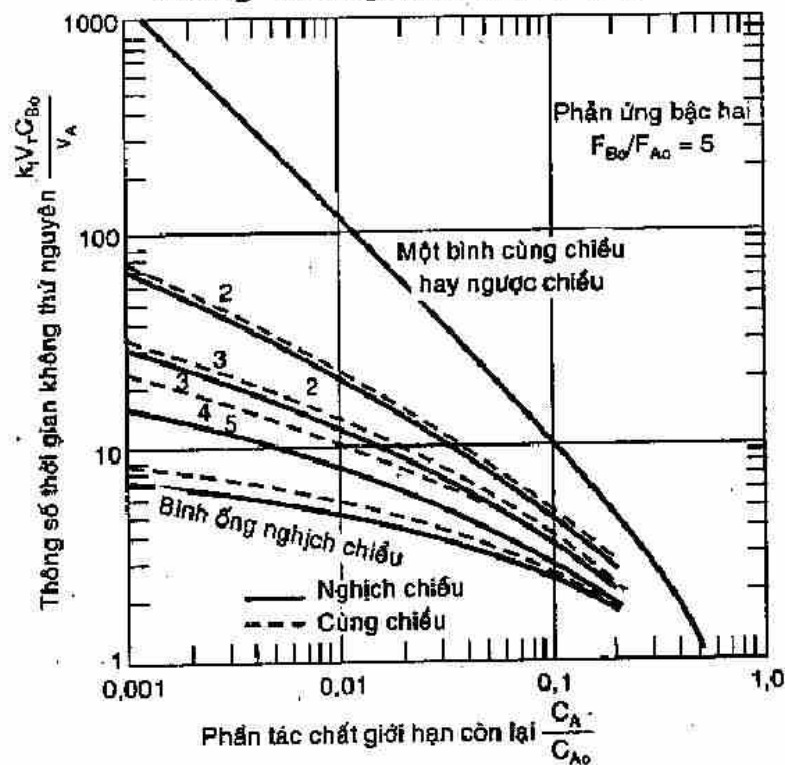
Hình 9.17: Độ chuyển hóa tổng quát theo thời gian không thứ nguyên theo (9.53)



Hình 9.18: Độ chuyển hóa tổng quát theo thời gian không thứ nguyên theo (9.53).



Hình 9.19: Độ chuyển hóa tổng quát theo thời gian không thứ nguyên theo (9.53)



Hình 9.20: Độ chuyển hóa tổng quát theo thời gian không thứ nguyên theo (9.53)

Nồng độ trung gian giữa các đoạn:

$$\frac{C_{A_i}}{C_{A_0}} = \frac{L_3}{F_{A_0}/F_{B_0} + L_1^{(N-i)/N} L_2^{i/N}} \quad (9.60)$$

và
$$\frac{C_{B_i}}{C_{A_0}} = \frac{L_3}{F_{A_0}/F_{B_0} + L_1^{(N-i)/N} L_2^{i/N}} \quad (9.61)$$

Các phương trình trên cho thấy hệ các bình bằng nhau cần thể tích nhỏ nhất cho cùng số bình.

Các đồ thị từ hình 9.17 đến hình 9.20 biểu diễn cho các phương trình trên, cho phép so sánh nhanh quá trình nhiều bình cùng chiều và nghịch chiều, bình ống, hệ khuấy lắng, và các bình phản ứng hoạt động gián đoạn.

Một giả sử cho các phương trình trên là lượng A chưa phản ứng chảy theo dòng B từ đoạn này sang đoạn khác là không đáng kể; và tương tự là B theo A.

Ví dụ 9.8: Tác chất A và B trong hai dòng riêng biệt được cho tiếp xúc nhau trong bình khuấy và phản ứng xảy ra như sau:



Phản ứng xảy ra chậm với phương trình vận tốc như sau:

$$-r_A = \frac{-1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_t C_A C_B$$

Nhập liệu đẳng mol, độ chuyển hóa đạt 95%. Với cùng dòng nhập liệu, để tăng độ chuyển hóa lên 99% bằng cách dùng ba bình khuấy trộn mắc nối tiếp, mỗi bình có thể tích bằng thể tích bình ban đầu.

- Năng suất tăng bao nhiêu nếu các bình mắc cùng chiều?
- Năng suất tăng bao nhiêu nếu các bình mắc nghịch chiều?
- Tìm độ chuyển hóa giữa các bình trong câu b?

d) Lập lại câu (a) với bình ống nghịch chiều có thể tích bằng thể tích ba bình khuấy?

Giả sử thời gian lưu cho hai pha là giống nhau, bỏ qua dẫn nở, và phần thể tích các pha không đổi.

Giải: a) Hai pha chuyển động cùng chiều trong hệ ba bình khuấy. Từ hình 9.17 ta có một bình khuấy với độ chuyển hóa 95%:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B_0}}{v_B} \right)_{N=1} = 380$$

với ba bình chuyển động cùng chiều, độ chuyển hóa 99%, trên hình 9.17:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B_0}}{v_A} \right)_{N=3} = 380$$

Thời gian lưu giống nhau cho cả hai trường hợp, tuy nhiên thể tích hệ ba bình gấp ba lần thể tích hệ một bình nên năng suất tăng ba lần.

Với các pha chuyển động cùng chiều, $\bar{t}_A = \bar{t}_B$, ta có thể dùng phương pháp như trong chương 4.

b) Ba đoạn, hai pha chuyển động nghịch chiều: Từ hình 9.17 ta vẫn có:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B_0}}{v_A} \right)_{N=1} = 380$$

và với ba bình có hai pha chuyển động nghịch chiều, trên cùng hình ta có:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B_0}}{v_A} \right)_{N=3} = 63$$

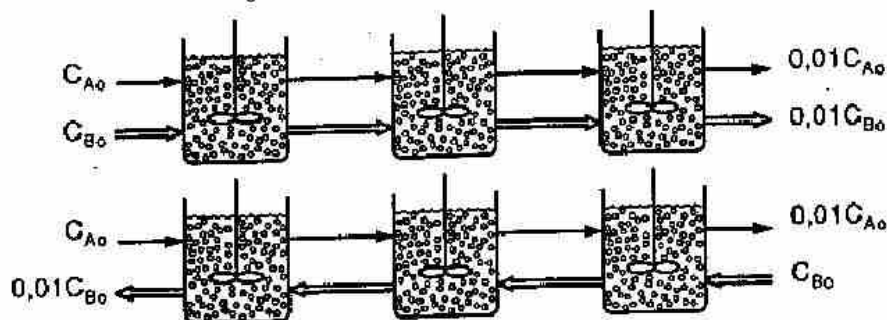
Lập tỉ số:
$$\frac{F_{99\%}}{F_{95\%}} = \frac{v_{99}}{v_{95}} = \frac{V_{99}/63}{V_{95}/380} = \frac{3/63}{1/380} = 18$$

Vậy năng suất trong trường hợp này tăng lên 18 lần.

c) Độ chuyển hóa giữa các bình: Các phương trình (9.57), (9.58) và (9.59) cho: $L_1 = 0,01$; $L_2 = 100$; $L_3 = 1,01$

và thay vào (9.60) ta được:

$$\frac{C_{A_1}}{C_{A_0}} = \frac{1,01}{1 + (0,01)^{2/3} (100)^{1/3}} = 0,83$$



Hình 9.21: Ví dụ 9.8

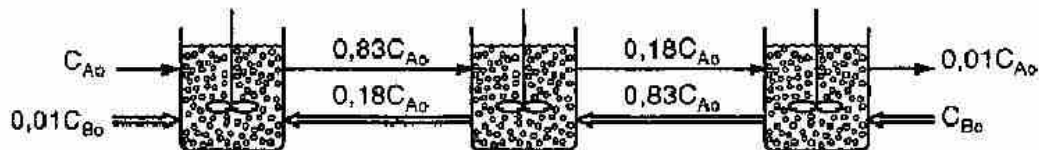
Do đối xứng độ chuyển hóa hai đầu cho A và B là 17% và ở giữa sai biệt độ chuyển hóa là 65%. Do đó ta có các nồng độ được biểu diễn như hình 9.22.

d) Bình ống hai pha chuyển động nghịch chiều. H.9.17 cho:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B_0}}{v_A} \right)_{\text{ống}} = 9,2$$

Lập tỉ số:
$$\frac{F_{\text{ống}}}{F_{95\%}} = \frac{v_{\text{ống}}}{v_{95}} = \frac{V_{\text{ống}}/9,2}{V_{95}/380} = \frac{3/9,2}{1/380} = 124$$

Vậy năng suất tăng 124 lần cho bình ống hai pha nghịch chiều.



Hình 9.22: Ví dụ 9.8

4- Mô hình tiếp xúc pha bán liên tục

Trong quá trình bán liên tục một lưu chất được cho vào liên tục trong bình phản ứng chứa lưu chất thứ hai, ta xác định thời gian tiếp xúc giữa hai pha để đạt độ chuyển hóa mong muốn. Ví dụ cho pha khí sục qua pha lỏng chứa trong bình, tác chất A trong pha khí chuyển động nhanh qua bình, nồng độ A trong pha khí thay đổi không đáng kể. Tác chất A được hấp thu và phản ứng chậm với cấu tử B trong pha lỏng. Quá trình khuấy trộn để đạt nồng độ đồng nhất trong bình. Sau một khoảng thời gian phản ứng nồng độ của B giảm trong khi nồng độ của A không thay đổi. Nếu phản ứng là bậc 1 theo A và B ta có:

$$-r_B = -\frac{1}{V_l} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B$$

Với C_A không đổi, sắp xếp lại và lấy tích phân ta được:

$$-\int_{C_{B_0}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} = kC_A \int_0^t dt; \quad \text{hay:} \quad t = \frac{1}{kC_A} \ln \frac{C_{B_0}}{C_B}$$

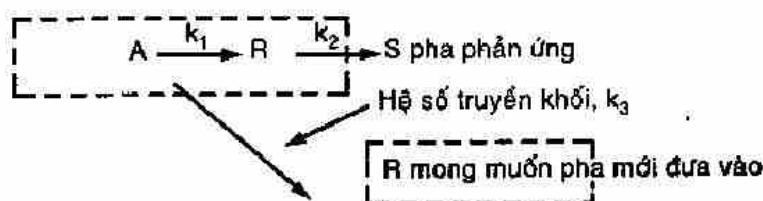
hay:
$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = e^{-C_A k t} = e^{-P_A k t / H_A} \quad (9.62)$$

Phương trình (9.51) và phương trình trên là giống nhau, một áp dụng cho bình ống, một áp dụng cho quá trình bán liên tục với nồng độ pha khí không đổi.

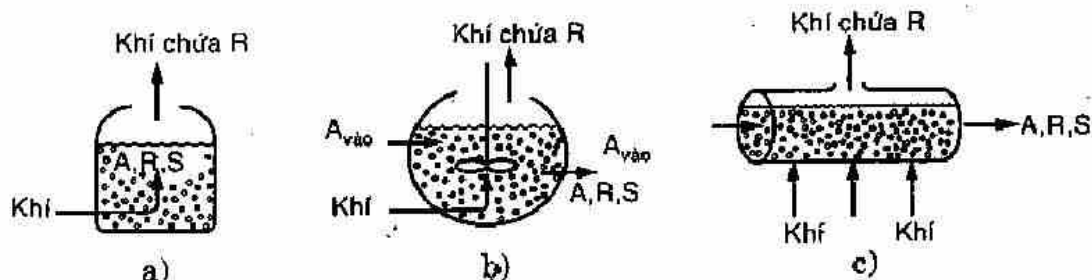
9.2.3 Chứng cất phản ứng và trích ly phản ứng

Đến đây ta có hai lý do để thực hiện phản ứng hai pha lưu chất - lưu chất là tăng cường quá trình phân riêng hay tạo nên một sản phẩm mong muốn. Trong phần này ta xét đến quá trình được thực hiện nhằm cải thiện sự phân phối sản phẩm của một phản ứng đồng thể.

Xét một phản ứng nối tiếp xúc tác đồng thể với R là sản phẩm chính. Nếu R tan trong một pha thứ hai không hòa tan, ta có thể đưa pha đó vào để trích ly R khi R được tạo thành và do đó nhận được sự phân phối sản phẩm tốt hơn.



Hình 9.23 cho thấy trường hợp dùng pha khí làm pha mới đưa vào.



Hình 9.23: Phản ứng trích ly với: a) Pha lỏng gián đoạn; b) Pha lỏng liên tục; c) Pha lỏng chuyển động theo mô hình ống. Phản ứng nối tiếp xảy ra trong pha lỏng, pha khí là pha mới đưa vào

Dễ dàng nhận thấy rằng khi $k_3 > k_1$ thì hiệu suất tạo thành R đạt cực đại khi để phản ứng hoàn tất và tỉ số giữa R (trong pha mới) và S được cho bởi tỉ số k_3/k_2 . Vì k_1 và k_2 thuộc về giai đoạn hóa học trong khi k_3 là giai đoạn vật lý nên để so sánh cần qui về cùng một căn bản. Giảm k_1 và k_2 so với k_3 sẽ cải thiện được sự phân phối sản phẩm.

Ví dụ, xét phản ứng pha lỏng đồng thể với $k_1 = 1$ và $k_2 = 4$ xảy ra trong bình phản ứng hoạt động gián đoạn. Từ Chương 4 ta có:

$$\frac{C_{R,\max}}{C_{A_0}} = 16\%$$

Tuy nhiên nếu sục pha khí vào pha lỏng để lôi cuốn R được tạo thành và giả sử hệ số truyền khối khí - lỏng trên cùng một căn bản là $k_3 = 6$, vậy $k_3 > k_1$

$$\frac{C_{R,\max}}{C_{A_0}} = \frac{k_3}{k_2 + k_3} = \frac{6}{4 + 6} = 60\%$$

Để cải thiện hơn nữa sự phân phối sản phẩm, hạ thấp nhiệt độ phản ứng cho $k_1 = 0,1$, $k_2 = 0,4$ trong khi k_3 giữ không đổi:

$$\frac{C_{R,\max}}{C_{A_0}} = \frac{6}{6 + 0,4} = 94\%$$

Ví dụ đơn giản này cho thấy có sự cải thiện đáng kể sự phân phối sản phẩm khi chuyển từ hệ đồng thể sang dị thể. Trong công nghiệp các phản ứng polymer hóa dạng nhũ tương thuộc loại quá trình này.

Khi hai pha là khí và lỏng, quá trình được gọi là chưng cất phản ứng, và hai pha là lỏng gọi là trích ly phản ứng.

BÀI TẬP CHƯƠNG 9

9.1. CO_2 được thu hồi từ không khí bằng cách cho tiếp xúc nghịch chiều với nước ở 25°C .

a) Tìm trở lực tương đối giữa lớp phim khí và lớp phim lỏng cho quá trình này.

b) Dạng đơn giản nhất của phương trình vận tốc được dùng để thiết kế tháp.

c) Có nên sử dụng phản ứng hóa học để gia tăng quá trình hấp thu không? Tại sao?

Cho biết CO_2 trong không khí và nước có:

$$k_g a = 80 \text{ mol/l.h.at}; \quad k_l a = 25 \text{ h}^{-1}; \quad H = 30 \text{ at.l/mol}$$

9.2. Chúng ta dự định dùng dung dịch NaOH để gia tăng quá trình hấp thu CO_2 ở 25°C .

a) Dạng thích hợp của phương trình vận tốc được sử dụng khi $p_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ at}$ và dung dịch sút 2N?

b) Quá trình hấp thu được tăng thêm bao nhiêu so với quá trình hấp thu vật lý bằng nước tinh khiết.

c) Lập lại câu (a) và (b) với $p_{\text{CO}_2} = 0,2 \text{ at}$ và dung dịch NaOH 0,2N.

9.3. Xét quá trình hấp thu chất A bằng nước trong một tháp chêm. Tại một vị trí trong tháp, phương trình vận tốc tổng quát dựa trên một đơn vị thể tích trong tháp như sau:

$$(-r_A) = (-r_A'')a = \frac{-1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = K_{A_k} a p_A$$

với K_{A_k} là hệ số truyền khối tổng quát dựa trên một đơn vị thể tích tháp.

a) Giả sử rằng một acid B được thêm vào nước để tăng quá trình hấp thu, phản ứng xảy ra nhanh, chứng minh $K_{A_k} a$ thay đổi theo nồng độ acid như thế nào. Biểu diễn bằng đồ thị $K_{A_k} a$ theo nồng độ acid.

b) Sherwood và Holloway (1940) đã trình bày số liệu sau cho quá trình hấp thu amoniac vào dung dịch acid có những nồng độ khác nhau ở 25°C .

$K_{A_k} a, \text{ gmol/l.h.at}$	300	310	335	350	380	370
Chuẩn độ acid, N	0,4	1,0	1,5	2,0	2,8	4,2

Từ số liệu trên xác định tỉ lệ % trở lực của lớp phim khí so với trở lực tổng cộng trong quá trình hấp thu vật lý aminiac vào nước.

9.4. Một chất không tinh khiết A trong pha khí được làm giảm nồng độ từ 1% xuống còn 2 ppm bằng quá trình tiếp xúc nghịch dòng với chất lỏng chứa tác chất B có nồng độ $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Cho biết: $k_{A_k} a = 336 \text{ mol/h.l.at}$; $k_{A_l} a = 0,5 \text{ h}^{-1}$; $L = 210 \text{ kmol/h.m}^2$;

$G = 30 \text{ kmol/h.m}^2$; $H = 1,07 \text{ at.l/mol}$; $C_T = 58,9 \text{ mol/l}$.

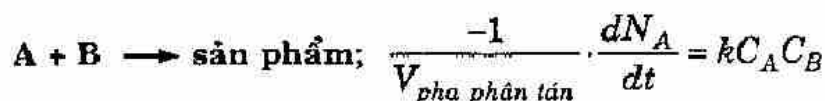
Phản ứng $A + B \rightarrow$ sản phẩm xảy ra nhanh

a) Tìm chiều cao cần thiết của tháp

b) Đề nghị nồng độ tác chất của pha lỏng để cải thiện quá trình hấp thu

c) Nồng độ vào của B là bao nhiêu để cho chiều cao tháp tối thiểu? Tìm chiều cao này?

- 9.5. Hai lưu chất được cho tiếp xúc và phản ứng với nhau trong cặp bình khuấy – lắng. Pha liên tục là A nguyên chất hòa tan ít trong pha B chứa tác chất B. Phản ứng xảy ra chậm trong pha phân tán như sau:



A tinh khiết được hoàn lưu liên tục, sản phẩm phản ứng nằm trong pha phân tán.

a) Tìm biểu thức tính nồng độ B trong dòng ra theo $\bar{t}_B, k, C_{B_0}$ và nồng độ không đổi của A trong pha phân tán.

b) Tìm hằng số vận tốc phản ứng ($gmol, lít, phút$) từ các số liệu thực nghiệm sau:

Lưu lượng pha B = $0,2 \text{ cm}^3/s$

Phần pha phân tán trong bình phản ứng = 24%

Thể tích lưu chất trong bình phản ứng = 1500 cm^3

Nồng độ của A trong pha phân tán = $2,7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

Nồng độ của B đi vào pha phân tán = $0,02 \text{ mol/l}$

Nồng độ của B ra khỏi pha phân tán = $0,0125 \text{ mol/l}$

- 9.6. a) H_2S trong dòng khí trơ có nồng độ 0,1% ở 20 at được hấp thu ở $20^\circ C$ bằng dung dịch methanolamine (MEA) có nồng độ $0,25 \text{ mol/l}$. Tìm dạng phương trình vận tốc áp dụng cho trường hợp này và so sánh với quá trình hấp thu vật lý vào nước nguyên chất.

Cho biết: H_2S và MEA phản ứng như sau:



và đây được xem như phản ứng trung hòa acid - base nên không thuận nghịch và xảy ra tức thì. Ngoài ra, theo Danckwerts (1970) ta có:

$$k_{A_l} a = 0,030 s^{-1}; \quad k_{A_k} a = 6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \cdot s \cdot at$$

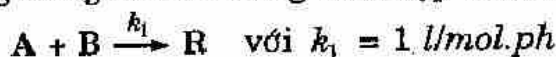
$$D_{A_l} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/s; \quad D_{B_l} = 10^{-5} \text{ cm}^2/s$$

$$H_A = 0,115 \text{ at.l/mol cho } H_2S \text{ trong nước.}$$

b) Nếu muốn giảm nồng độ H_2S trong dòng khí từ 1% xuống còn 1 ppm bằng cách sử dụng tháp chêm với dung dịch MEA trên. Xác định tỉ số L_{tr}/G_{tr} hợp lý để sử dụng và chiều cao tháp chêm.

Suất lượng pha khí theo cấu tử trơ $G = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^2 \cdot s$.

9.7. Cho phản ứng đồng thể sơ đẳng hỗn hợp như sau:



Với R là sản phẩm mong muốn xảy ra trong bình phản ứng hoạt động gián đoạn với $C_{A_0} = 1 \text{ mol/l}$ và $C_{B_0} = 10 \text{ mol/l}$.

a) Tìm $C_{R_{\max}}/C_{A_0}$ cho bình phản ứng hoạt động gián đoạn. Giả sử rằng R là cấu tử duy nhất trong hỗn hợp phản ứng có áp suất hơi đáng kể. Ngoài ra khi pha khí sục mạnh liệt qua pha lỏng phản ứng, hệ số truyền khối tổng quát khí - lỏng cho R là

$$K_{Rl} a_l = 80 \text{ ph}^{-1}$$

b) Tìm $C_{R_{\max}}/C_{A_0}$ ở điều kiện này

c) Nếu giảm C_{B_0} từ 10 xuống còn 1 mol/l sẽ thay đổi $C_{R_{\max}}/C_{A_0}$ trong câu (b) như thế nào?

d) Nếu hạ thấp nhiệt độ để $k_1 = 0,3$ và $k_2 = 1$ trong khi $K_{Rl} a_l$ vẫn không đổi sẽ làm thay đổi $C_{R_{\max}}/C_{A_0}$ trong câu (b) như thế nào?

PHẢN ỨNG XÚC TÁC CHẤT RẮN

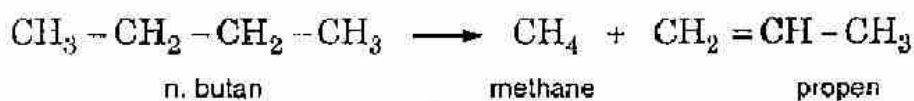
10.1 KHÁI NIỆM

Vận tốc của một số lớn phản ứng được quan sát thấy chịu ảnh hưởng bởi sự hiện diện của một chất không là tác chất cũng không là sản phẩm. Chất đó được gọi là chất xúc tác, nó có thể làm tăng nhanh vận tốc phản ứng hoặc làm trì hoãn phản ứng. Chất xúc tác có thể là chất lỏng hoặc chất rắn. Khi chất xúc tác là chất lỏng thì việc thiết kế được thực hiện như trong chương 9. Trong chương này sẽ khảo sát các phản ứng có chất xúc tác là chất rắn và tác chất là lưu chất, thường đó là chất khí.

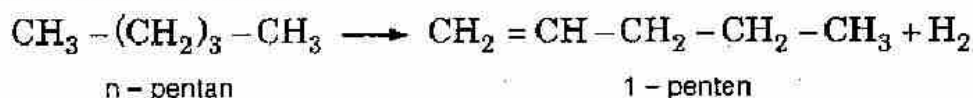
Các phản ứng với chất xúc tác rắn thường liên quan đến phản ứng phân hủy hoặc tổng hợp vật chất ở năng lượng cao và các phản ứng này đóng vai trò quan trọng trong nhiều ngành công nghiệp như sản xuất methanol, amoniac, sulfuric acid, nitric acid... và các sản phẩm hóa dầu khác nhau. Khi nhiều phản ứng xảy ra cùng lúc tạo nhiều sản phẩm khác nhau, mong muốn cũng như không mong muốn, thì đặc trưng quan trọng nhất của chất xúc tác là *tính lựa chọn*, với ý nghĩa là chỉ thay đổi vận tốc của một số phản ứng nhất định, thường là phản ứng đơn. Như vậy với sự hiện diện của một chất xúc tác thích hợp, sản phẩm mong muốn với lượng ưu thế được tạo nên từ một nhập liệu cho trước. Ngoài ra chất xúc tác chỉ làm thay đổi tốc độ phản ứng, không ảnh hưởng đến cân bằng.

Một số phản ứng quan trọng trong ngành hóa dầu được phân loại như sau:

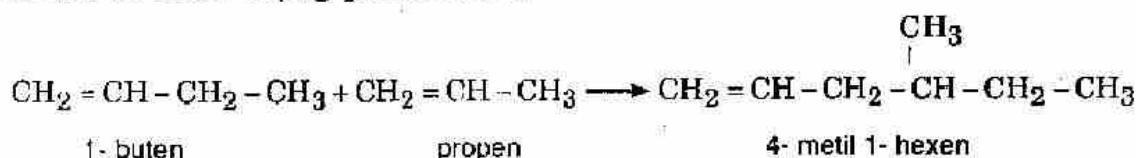
1- *Phản ứng cracking*: là phản ứng bẻ gãy các phân tử có khối lượng lớn tại nối C-C để cho các sản phẩm có khối lượng phân tử nhỏ hơn.



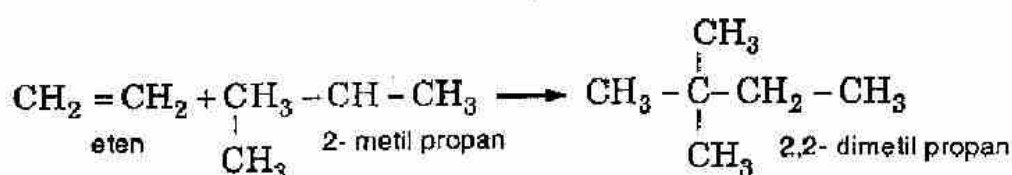
2- *Phản ứng khử hydrogen*: là phản ứng bẻ gãy nối C-H để giải phóng hydrogen và olefin.



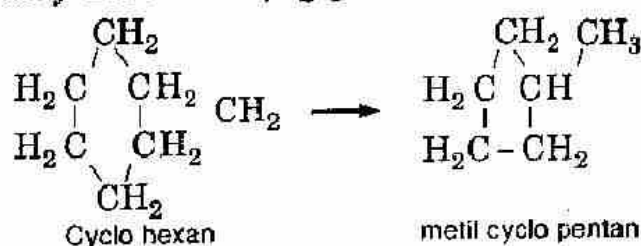
3- *Phản ứng trùng hợp*: là phản ứng kết hợp hai olefin để cho olefin có khối lượng phân tử lớn hơn.



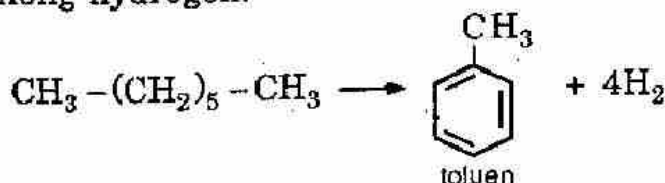
4- *Phản ứng alkyl hóa*: là phản ứng kết hợp olefin với paraffin để cho paraffin có khối lượng phân tử lớn hơn.



5- *Phản ứng đồng phân*: là phản ứng sắp xếp lại cấu trúc phân tử mà không thay đổi khối lượng phân tử.



6- *Đóng vòng hay tạo nhân thơm* là phản ứng sắp xếp lại phân tử và giải phóng hydrogen.



Sau đây là một số đặc trưng chung của phản ứng lưu chất - xúc tác rắn

1- Chất xúc tác cho một phản ứng thường không được biết nhiều do đó trong thực tế cần phải dò dẫm để tìm được chất xúc tác thích hợp.

2- Cơ cấu hóa học giống nhau của chất xúc tác không đảm bảo là có hoạt tính xúc tác giống nhau.

3- Cấu trúc vật lý hoặc tinh thể phần nào cho biết hoạt tính xúc tác. Điều này được xác nhận bằng cách đun nóng chất xúc tác lên đến trên một nhiệt độ tới hạn sẽ làm cho chất xúc tác mất hoạt tính, thường là vĩnh viễn. Do đó các nghiên cứu hiện tại về chất xúc tác thường tập trung vào cấu trúc bề mặt của vật liệu.

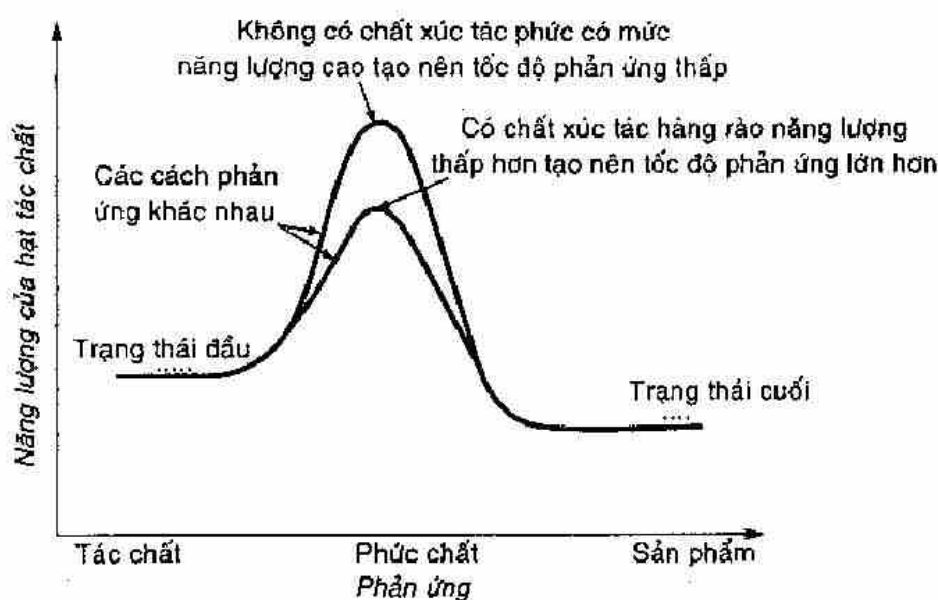
4- Các phân tử tác chất biến đổi, hoạt hóa, ảnh hưởng lên sự tạo thành các chất trung gian trong các vùng gần với bề mặt chất xúc tác. Có nhiều thuyết khác nhau đã được đề nghị để giải thích hoạt tính của chất xúc tác. Thuyết thứ nhất cho là các phân tử tác chất, chất trung gian được gắn lên bề mặt chất xúc tác. Thuyết thứ hai cho là các phân tử ở gần bề mặt chịu ảnh hưởng của các lực bề mặt chất xúc tác. Các phân tử phần nào cũng còn tính cơ động nhưng đã biến tính có định hướng. Thuyết thứ ba cho rằng phức chất hoạt động, hay gốc tự do, được tạo nên trên bề mặt chất xúc tác. Gốc tự do này trở lại dòng khí tạo nên một loạt các phản ứng dây chuyền với các phân tử mới trước khi bị phân hủy. Trái với hai thuyết trên cho là phản ứng xảy ra tại vùng cận bề mặt chất xúc tác, thuyết thứ ba cho là bề mặt chất xúc tác chỉ là nơi tạo nên các gốc tự do và phản ứng xảy ra trong pha khí xa bề mặt chất xúc tác.

5- Theo thuyết trạng thái chuyển tiếp chất xúc tác làm giảm hàng rào năng lượng qua đó tác chất phải vượt qua để biến đổi thành sản phẩm.

6- Mặc dù chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng nhưng không bao giờ xác định cân bằng hoặc điểm chấm dứt phản ứng và điều này chỉ được xác định trong nhiệt động lực học. Như vậy có hay không có chất xúc tác hằng số cân bằng của phản ứng luôn luôn không đổi.

7- Vì bề mặt chất xúc tác rắn quyết định hoạt tính xúc tác nên vật liệu làm chất xúc tác phải có diện tích bề mặt riêng khá lớn.

Mặc dù có nhiều vấn đề liên quan đến chất xúc tác rắn nhưng ở đây chỉ xét đến những vấn đề liên quan đến việc thiết lập các phương trình vận tốc động học cần cho thiết kế. Do đó ở đây giả sử rằng đã có một chất xúc tác cho một phản ứng cụ thể và cần xác định đặc trưng động học của các tác chất với sự có mặt của chất xúc tác và áp dụng nó vào thiết kế.



Hình 10.1: Biểu diễn hoạt động của chất xúc tác

10.2 HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT CHẤT RẮN

Loại hấp phụ thứ nhất tương tự như quá trình ngưng tụ được gọi là hấp phụ vật lý, trong đó lực hấp dẫn các phân tử lưu chất đến bề mặt chất rắn tương đối yếu và nhiệt phát ra trong quá trình hấp phụ cũng gần bằng nhiệt ngưng tụ, từ $0,5 + 5 \text{ kcal/mol}$. Quá trình sẽ nhanh chóng đạt đến cân bằng giữa bề mặt chất rắn và các phân tử lưu chất và có tính thuận nghịch vì yêu cầu năng lượng cho quá trình là nhỏ. Năng lượng kích động cho quá trình hấp phụ thường không lớn hơn 1 kcal/mol . Hấp phụ vật lý không thể giải thích được hoạt tính xúc tác của chất rắn cho những phản ứng giữa các phân tử tương đối bền vì không giải phóng được lượng lớn năng lượng kích động. Hấp phụ vật lý chỉ có tác dụng trong phản ứng giữa các nguyên tử và gốc tự do tại bề mặt vì có năng lượng kích động nhỏ. Ngoài ra hấp phụ vật lý còn có tác dụng tập trung các phân tử của một chất tại bề mặt, điều này là quan trọng trong trường hợp phản ứng giữa một tác chất hấp phụ hóa học và một tác chất hấp phụ vật lý.

Quá trình hấp phụ vật lý giảm nhanh khi nhiệt độ tăng và trở nên không đáng kể tại nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ tới hạn của cấu tử hấp phụ. Quá trình chỉ tỉ lệ với diện tích bề mặt riêng và không phụ thuộc nhiều vào độ không đồng đều của bề mặt.

Loại hấp phụ thứ hai có tính đặc hiệu và có các lực hấp dẫn mạnh hơn lực hấp dẫn trong hấp phụ vật lý. Theo Langmuir, các phân tử hấp phụ bị giữ vào bề mặt bằng các lực hóa trị giống như các lực giữa các nguyên tử trong phân tử. Có hai loại hấp phụ hóa học: kích động và không kích động. Hấp phụ hóa học kích động là quá trình trong đó tốc độ biến đổi với nhiệt độ theo năng lượng kích động trong phương trình Arrhenius. Nếu quá trình xảy ra rất nhanh, tức là năng lượng kích động gần bằng không, được gọi là hấp phụ hóa học không kích động. Theo cân bằng hấp phụ có mối quan hệ giữa lượng chất được hấp phụ với nhiệt độ và khi vượt quá nhiệt độ tới hạn, hấp phụ vật lý đạt tới giá trị cân bằng rất thấp. Khi tăng nhiệt độ hấp phụ kích động sẽ trở nên quan trọng làm cho đường biểu diễn năng lượng qua điểm cực tiểu. Nếu tăng nhiệt độ hơn nữa, giá trị hấp phụ kích động cân bằng giảm đáng kể làm cho đường biểu diễn trên qua điểm cực đại. Khoảng nhiệt độ trong đó chất xúc tác hoạt động hữu hiệu phải trùng hợp với khoảng nhiệt độ trong đó hấp phụ hóa học là đáng kể.

Khác với hấp phụ vật lý, hấp phụ hóa học không vượt quá một lớp phân tử trên bề mặt chất rắn vì các lực hóa học giữ các phân tử vào bề mặt chất rắn giảm nhanh theo khoảng cách.

Bảng 10.1: Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học

Thông số	Hấp phụ vật lý	Hấp phụ hóa học
Chất hấp phụ	Tất cả chất rắn	Một số chất rắn
Chất bị hấp phụ	Tất cả chất khí dưới nhiệt độ tới hạn	Một số tác chất khí
Khoảng nhiệt độ	Nhiệt độ thấp	Nhiệt độ cao
Nhiệt hấp phụ	Thấp ($\approx \Delta H_{ngũ}$)	Cao (khoảng nhiệt phản ứng)
Vận tốc	Rất nhanh, năng lượng kích động E thấp	Không kích động, E thấp, Kích động, E cao
Độ che phủ	Có thể nhiều lớp phân tử	Một lớp phân tử
Tính thuận nghịch	Thuận nghịch cao	Thường không thuận nghịch

10.3 PHƯƠNG TRÌNH VẬN TỐC

10.3.1 Mô hình phản ứng liên tục

Để thiết lập biểu thức vận tốc cho phản ứng xúc tác rắn, ta phải phân tích rõ các quá trình khác nhau tạo nên trở lực cho phản ứng. Với một hạt xúc tác rắn xốp, các quá trình đó gồm:

1- Trở lực khuếch tán qua lớp phim khí: Tác chất khuếch tán từ trong dòng qua lớp phim đến bề mặt chất xúc tác.

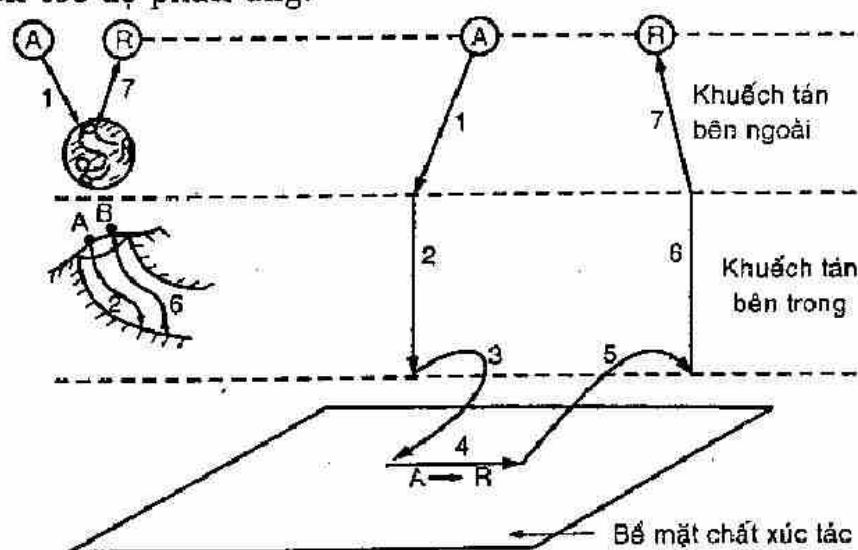
2- Trở lực khuếch tán trong lỗ xốp của hạt: vì diện tích mặt trong của hạt xúc tác lớn hơn nhiều diện tích mặt ngoài hạt nên phần lớn phản ứng xảy ra bên trong hạt, do đó tác chất khuếch tán vào bên trong hạt qua các lỗ xốp.

3- Trở lực của hiện tượng bề mặt: Tại một vị trí nào đó, các phân tử lưu chất đang di chuyển trong lỗ xốp sẽ kết hợp với bề mặt chất xúc tác và tại đó xảy ra phản ứng để tạo thành sản phẩm. Sản phẩm sau đó được phóng thích vào dòng lưu chất bên trong lỗ xốp.

4- Trở lực khuếch tán của sản phẩm trong lỗ xốp ra khỏi hạt.

5- Trở lực khuếch tán của sản phẩm qua lớp phim lưu chất để vào dòng lưu chất.

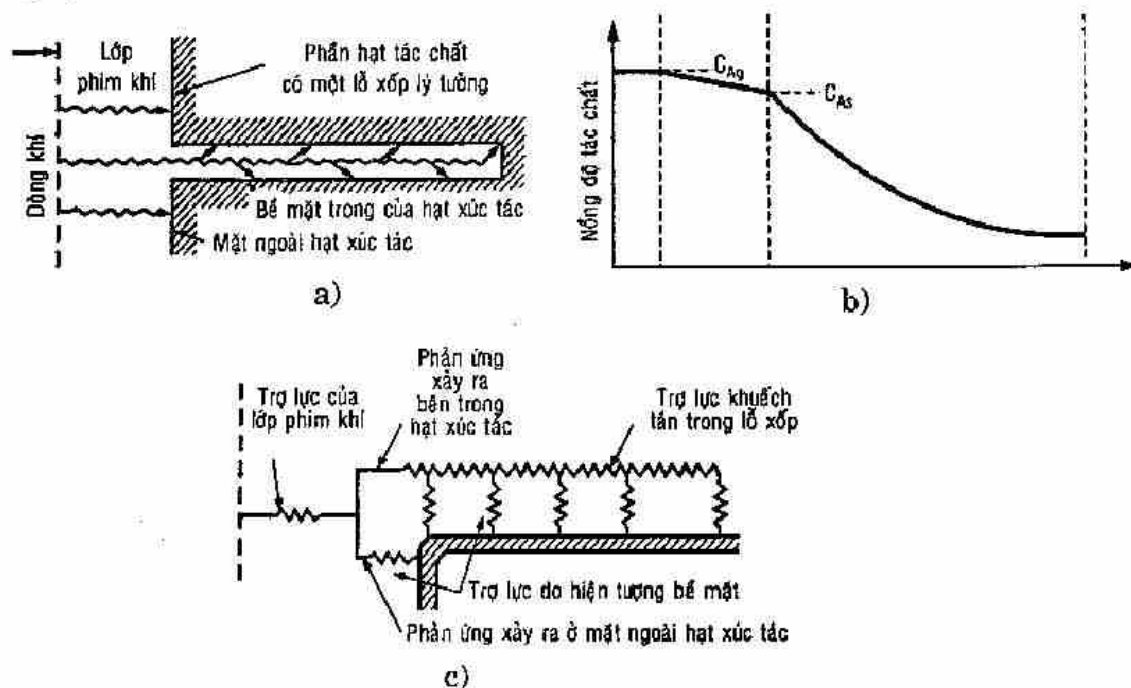
6- Trở lực dòng nhiệt: Với những phản ứng xảy ra nhanh kèm theo thu hoặc phát nhiệt nhiều thì dòng nhiệt truyền vào hoặc ra khỏi vùng phản ứng có thể không đủ lớn bằng để giữ nhiệt độ của hạt không đổi. Nếu điều này xảy ra hạt sẽ nguội hoặc nóng ảnh hưởng mạnh đến vận tốc phản ứng. Như vậy trở lực của quá trình truyền nhiệt qua lớp phim lưu chất hoặc bên trong hạt sẽ có ảnh hưởng lên tốc độ phản ứng.



1- Khuếch tán qua lớp phim lưu chất (giả sử tác chất A); 2- Khuếch tán của tác chất A qua lỗ xốp; 3- Tác chất A kết hợp lên bề mặt chất xúc tác; 4- Phản ứng xảy ra trên bề mặt chất xúc tác (giả sử $A \rightarrow R$); 5- Phóng thích (nhả hấp) R ra khỏi bề mặt chất xúc tác; 6- Khuếch tán R qua lỗ xốp; 7- Khuếch tán R qua lớp phim lưu chất.

Hình 10.2: Các giai đoạn trong phản ứng xúc tác dị thể

Như các phản ứng dị thể trong chương 8 và chương 9 là không phải tất cả các trở lực này được xét đến cùng lúc. Thông thường có thể bỏ qua hai giai đoạn cuối hoặc kết hợp với hai giai đoạn đầu tương ứng. Ví dụ nếu phản ứng xảy ra không có sự thay đổi số mol thì có thể xem như tác chất và sản phẩm khuếch tán đẳng mol nghịch chiều. Sau đó sẽ xét đến hiệu ứng nhiệt.



Hình 10.3: Mô hình phản ứng liên tục cho chất xúc tác rắn xốp

a) Sơ đồ lỗ xốp; b) Nồng độ tác chất trong vùng cận lỗ xốp

c) Tương tự với điện của lỗ xốp

Xét một lỗ xốp của chất xúc tác lý tưởng với ba trở lực như hình 10.3. Vì tất cả ba trở lực này không xảy ra nối tiếp hoặc song song nên không thể kết hợp bằng phương pháp đơn giản như chương 7. Từ hình 10.3 ta thấy trở lực lớp phim và trở lực bề mặt xảy ra nối tiếp nhau trong khi trở lực lỗ xốp không liên hệ đơn giản với hai trở lực kia. Do đó, trở lực lớp phim và trở thành bề mặt lần lượt được xem xét riêng biệt trong khi trở lực khuếch tán qua lỗ xốp không thể xét độc lập.

Sau đây sẽ xét đến các dạng khác nhau của phương trình vận tốc khi lần lượt một trong các trở lực trên chiếm ưu thế.

10.3.2 Trở lực khuếch tán qua lớp phim khí

Khi trở lực khuếch tán qua lớp phim khí lớn hơn rất nhiều các trở lực khác thì tốc độ truyền khối của tác chất đến bề mặt ngoài hạt được xác định bởi hệ số truyền khối k_{A_k} . Tốc độ truyền khối dựa trên một đơn vị diện tích mặt ngoài của hạt S_{ng} là:

$$-\frac{1}{S_{ng}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_{A_k} (C_{A_k} - C_{A_e}) \quad (10.1)$$

với: C_{A_k} - nồng độ của tác chất A trong dòng khí

C_{A_e} - nồng độ cân bằng tại bề mặt hạt.

Các giá trị của hệ số truyền khối cho những mô hình tiếp xúc pha khác nhau thường được xác định bằng các phương trình chuẩn số không thứ nguyên. Với các phản ứng rắn - lưu chất có xúc tác hoặc không có xúc tác hoạt động ở nhiệt độ rất cao thì phương trình vận tốc tổng quát là giống nhau khi trở lực khuếch tán qua lớp phim khí kiểm soát quá trình.

10.3.3 Hiện tượng bề mặt kiểm soát

Một trong những thuyết làm cơ sở cho việc thiết lập phương trình vận tốc là thuyết cho rằng phản ứng xảy ra tại những vùng hoạt động trên bề mặt chất xúc tác. Theo đó có ba giai đoạn xảy ra nối tiếp nhau trên bề mặt chất xúc tác.

1- Phân tử được hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác và được gắn vào vùng hoạt động.

2- Phân tử đó sẽ phản ứng với phân tử khác trên vùng lân cận (cơ chế hai vùng hoạt động) hoặc với phân tử khác trong dòng khí (cơ chế một vùng hoạt động) hay đơn giản là tự phân hủy trên vùng hoạt động.

3- Sản phẩm được giải hấp khỏi bề mặt, giải phóng vùng hoạt động.

Ngoài ra các phân tử tự do của tác chất, sản phẩm, các phân tử đã gắn vào vùng hoạt động, các chất trung gian được xem như ở trạng thái cân bằng.

Các biểu thức vận tốc tổng quát có dạng:

$$\text{Vận tốc phản ứng} = \frac{(\text{Số hạng động học})(\text{động học})}{(\text{Trở lực})} \quad (10.2)$$

Ví dụ với phản ứng $A + B \rightleftharpoons R + S, K$

Xảy ra với sự có mặt của chất mang U có tính trơ với phản ứng, biểu thức vận tốc khi quá trình hấp phụ A kiểm soát là:

$$-r_A'' = \frac{k(p_A - p_S/K)}{1 + K_{RS}p_Rp_S + K_Bp_B + K_Rp_R + K_Sp_S + K_Up_U} \quad (10.3)$$

Khi phản ứng giữa hai phân tử A và B gắn kề nhau kiểm soát, biểu thức vận tốc là

$$-r_A'' = \frac{k(p_Ap_B - p_Rp_S/K)}{(1 + K_Ap_A + K_Bp_B + K_Rp_R + K_Sp_S + K_Up_U)^2} \quad (10.4)$$

trong khi quá trình giải hấp R kiểm soát, biểu thức vận tốc là:

$$-r_A'' = \frac{K(p_Ap_B/p_S - p_R/K)}{1 + K_Ap_A + K_Bp_B + K_Rp_Ap_B/p_S + K_Sp_S + K_Up_U} \quad (10.5)$$

Mỗi phương trình vận tốc tương ứng với một cơ chế liên quan từ ba đến bảy giá trị K. Nếu biểu diễn theo thời gian tiếp xúc pha hay thời gian thể tích hầu hết các số liệu độ chuyển hóa của phản ứng xúc tác đều khớp với các phương trình vận tốc tương đối đơn giản bậc 1 hoặc bậc n.

Sau đây là một số nhận xét tóm tắt cho việc sử dụng các phương trình động học.

1- Xác định được cơ chế biểu diễn một cách hợp lý quá trình phản ứng xảy ra để từ đó suy ra các điều kiện hoạt động thuận lợi.

2- Xác định một cơ chế có phương trình động học đơn giản nhất và dễ sử dụng nhất nghiệm đúng các dữ kiện thực nghiệm.

3- Khi ngoại suy kết quả đến những vùng khảo sát có thể bị sai lầm vì các trở lực khác có thể trở nên quan trọng. Trong trường hợp này dạng phương trình vận tốc sẽ thay đổi.

4- Giả sử đã xác định được cơ chế và phương trình động học cho hiện tượng bề mặt. Kết hợp trở lực này với các trở lực khác (khuếch tán qua lớp phim hoặc qua lỗ xốp) là không thực tế. Trong trường hợp này ta thay biểu thức vận tốc có nhiều hằng số bằng biểu thức bậc 1 tương đương từ đó có thể kết hợp với các giai đoạn phản ứng khác để được biểu thức vận tốc tổng quát.

1- Phương trình vận tốc khi hiện tượng bề mặt kiểm soát phản ứng

Với phản ứng không thuận nghịch và thuận nghịch bậc 1

$$-r_A = kC_A \text{ hay } -r_A = k(C_A - C_{Ae}) \quad (10.6)$$

với phản ứng không thuận nghịch bậc n

$$-r_A = kC_A^n$$

Theo thuyết bề mặt hoạt động, biểu thức vận tốc có dạng:

$$-r_A = \frac{kC_A}{1 + k_1C_A} \quad \text{hay} \quad -r_A = \frac{k(C_A - C_{Ae})}{1 + k_1C_A} \quad (10.7)$$

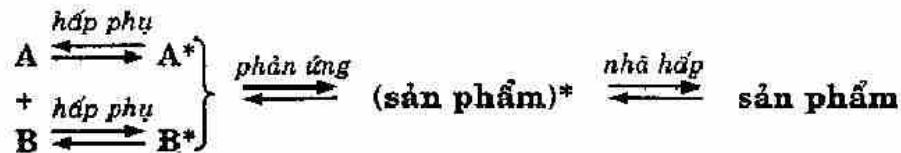
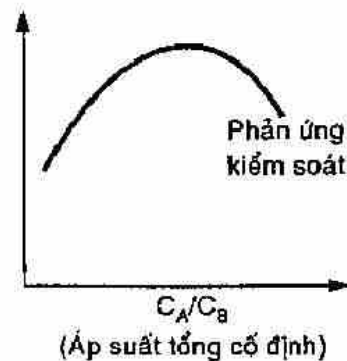
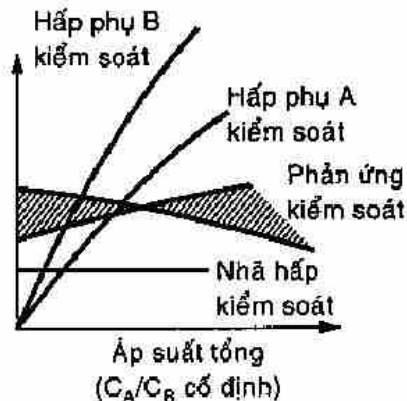
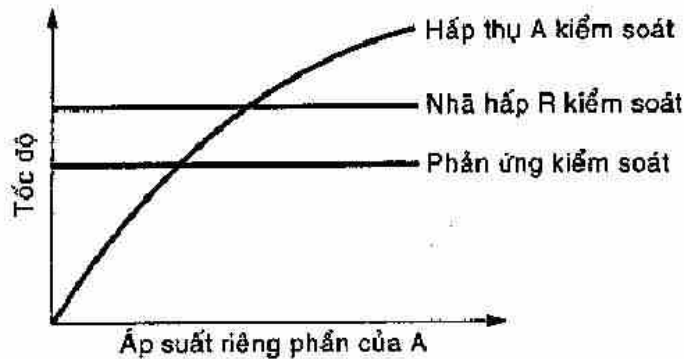
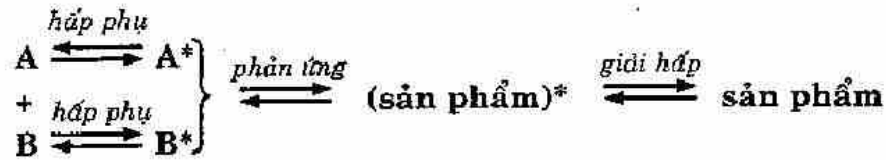
và:
$$-r_A = \frac{kC_A}{(1 + k_1C_A)^2} \quad -r_A = \frac{k(C_A - C_{Ae})}{(1 + k_1C_A)^2} \quad (10.8)$$

2- Tiên đoán định tính từ thuyết bề mặt hoạt động

1- Theo lý thuyết hấp phụ, tăng áp suất sẽ làm tăng lượng vật chất được hấp phụ. Như vậy nếu quá trình hấp phụ là giai đoạn kiểm soát vận tốc, tăng nồng độ tác chất (áp suất) sẽ làm tăng vận tốc phản ứng.

2- Nếu quá trình giải hấp là quá trình kiểm soát thì ở trạng thái cân bằng giữa phân tử đã gắn vào bề mặt và phân tử tự do của sản phẩm, quá trình giải hấp không chịu ảnh hưởng của nồng độ tác chất. Do đó tăng nồng độ tác chất không làm tăng vận tốc phản ứng.

3- Phản ứng hóa học là quá trình kiểm soát: Hình dung là các mặt hoạt động không đổi và hoạt động liên tục. Giả sử phản ứng phân hủy các phân tử A đã gắn lên bề mặt mà không có sự hiện diện của một chất khác. Tăng nồng độ A trong pha khí trên bề mặt không làm tăng vận tốc vì bề mặt giả sử là đã bão hòa A. Với phản ứng có hai mặt hoạt động ($A + B \rightarrow \text{sản phẩm}$), nếu A có thừa trên bề mặt thì vận tốc phản ứng phụ thuộc vào nồng độ B trên bề mặt. Tăng C_B hay giảm C_A sẽ làm tăng vận tốc vì có nhiều B hơn trên bề mặt. Tăng C_A sẽ làm A chiếm hết bề mặt và đẩy B ra ngoài do đó làm giảm vận tốc.



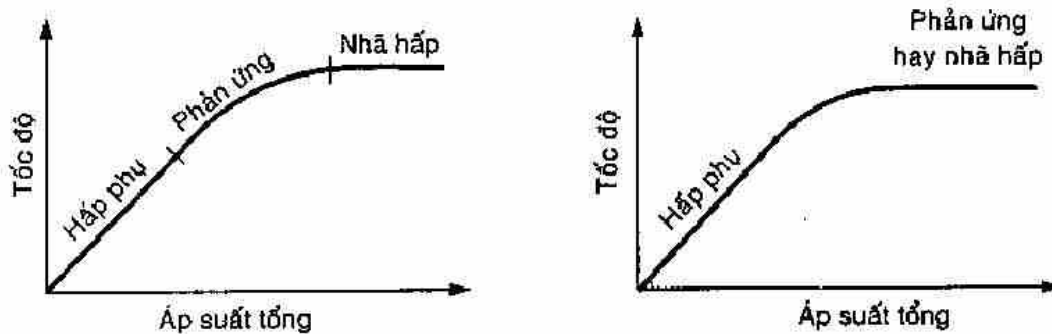
Hình 10.4: Biến đổi tốc độ phản ứng theo tỉ lệ tác chất và áp suất tổng cho các cơ chế kiểm soát khác nhau

3- Ảnh hưởng của sự thay đổi áp suất phản ứng

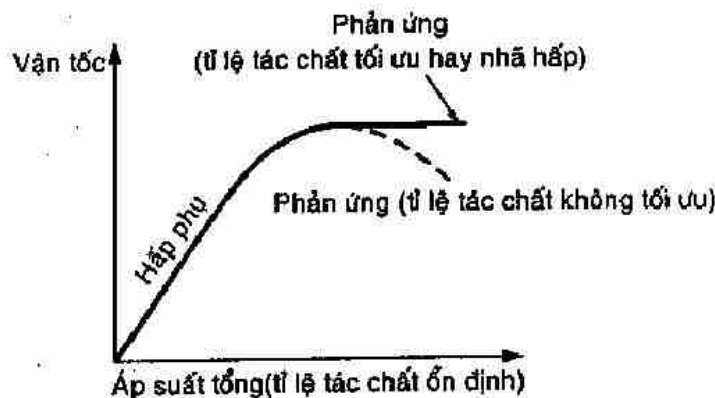
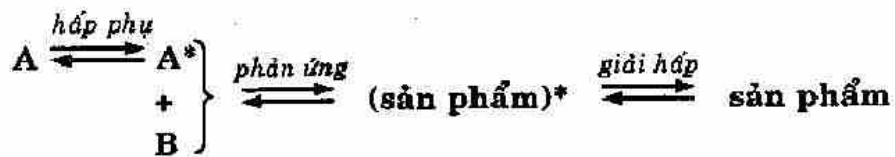
Tổng quát, ở áp suất rất thấp, quá trình hấp phụ là giai đoạn kiểm soát chủ yếu trong phản ứng bậc 1. Ở áp suất cao hơn bề mặt sẽ tăng độ bão hòa phân tử. Nếu phản ứng không xảy ra nhanh thì quá trình phản ứng trên bề mặt sẽ trở thành giai đoạn kiểm soát và vận tốc bị giảm. Nếu tác chất phản ứng nhanh nhưng sản phẩm không giải hấp nhanh tương ứng thì bề mặt sẽ trở nên bão hòa các

phân tử sản phẩm và quá trình giải hấp khi đó là giai đoạn kiểm soát và vận tốc sẽ giảm.

Ảnh hưởng của áp suất trên vận tốc phản ứng tiên đoán theo thuyết bề mặt hoạt động được trình bày trên hình 10.7 và hình 10.8 cho thấy ở áp suất thấp tất cả các phản ứng được xem gần như là bậc 1. Ở áp suất cao hơn, vận tốc không đổi và có thể giảm.



Hình 10.5: Biến đổi cơ chế kiểm soát là hàm số theo nồng độ tác chất hay áp suất tổng cho phản ứng hai tác chất với cơ chế một mặt hoạt động.

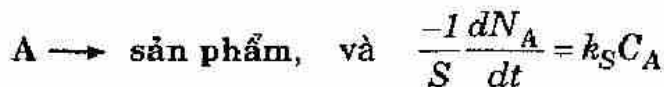


Hình 10.6: Sự biến đổi cơ chế kiểm soát cho cơ chế hai mặt hoạt động

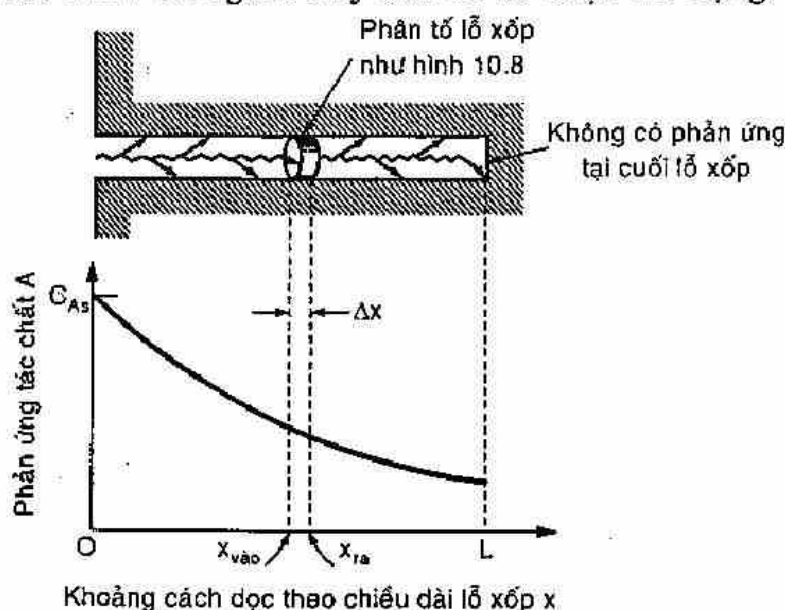
10.3.4 Trở lực khuếch tán qua lỗ xốp

1- Lỗ xốp hình trụ đơn, phản ứng bậc 1

Xét một lỗ xốp hình trụ đơn, tác chất A khuếch tán vào lỗ xốp, phản ứng bậc 1:



xảy ra tại vách lỗ xốp và sản phẩm khuếch tán ra khỏi lỗ xốp như hình 10.7. Mô hình đơn giản này sau đó sẽ được mở rộng.



Hình 10.7: Biểu diễn một lỗ xốp hình trụ của chất xúc tác

Dòng vật chất vào và ra một phân tử lỗ xốp bất kỳ được biểu diễn trên hình 10.8. Ở trạng thái ổn định cân bằng vật chất cho tác chất A qua một phân tử lỗ xốp là:

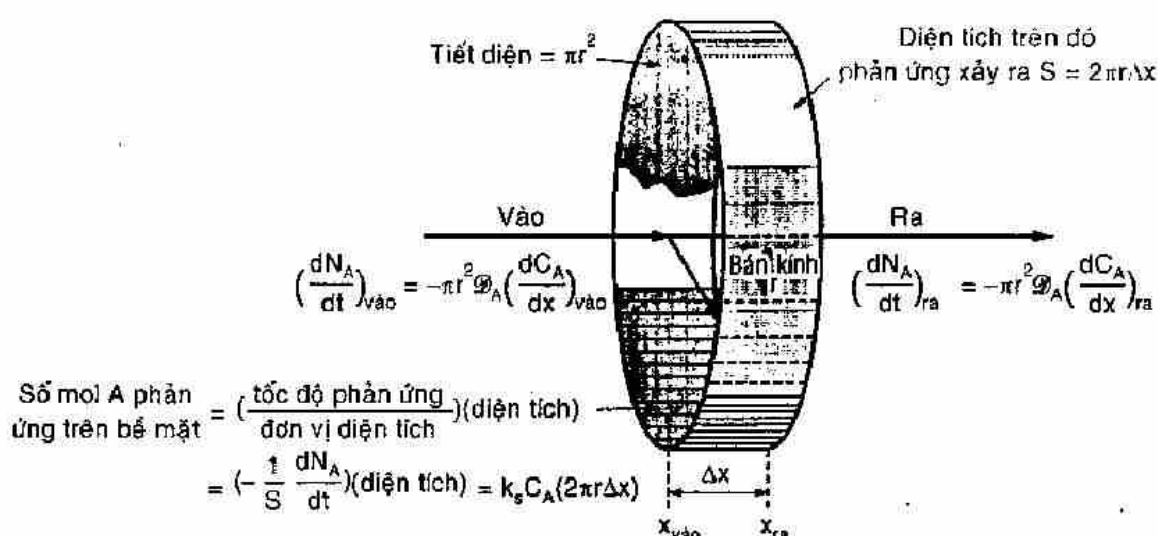
$$\text{Vào} - \text{Ra} - \text{Tiêu thụ do phản ứng} = 0 \quad (10.9)$$

$$-\pi r^2 D_A \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{\text{vào}} + \pi r^2 D_A \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{\text{ra}} - k_s C_A (2\pi r \Delta x) = 0$$

$$\text{Sắp xếp lại:} \quad \frac{\left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{\text{ra}} - \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{\text{vào}}}{\Delta x} - \frac{2k_s}{D_A r} C_A = 0 \quad (10.10)$$

và lấy giới hạn khi $\Delta x \rightarrow 0$:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2k_s}{D_A r} C_A = 0 \quad (10.11)$$



Hình 10.8: Cân bằng vật chất qua một phân tử lỗ xốp

Với phản ứng bậc 1 được biểu diễn theo đơn vị diện tích bề mặt của lỗ xốp chất xúc tác, k_s có thứ nguyên là [chiều dài]/[thời gian]. Tổng quát, mối liên hệ giữa các hằng số vận tốc phản ứng dựa trên các căn bản khác nhau như sau:

$$\begin{aligned} \left(k, \frac{1}{h}\right)(\text{thể tích, } m^3) &= \left(k_m, \frac{m^3}{h \cdot kg}\right)(\text{khối lượng chất xúc tác, } kg) \\ &= \left(k_s, \frac{m}{h}\right)(\text{diện tích bề mặt chất xúc tác, } m^2) \end{aligned}$$

hay: $kV = k_m \cdot W = k_s \cdot S$ (10.12)

Như vậy với lỗ xốp chất xúc tác hình trụ:

$$k = k_s \left(\frac{\text{diện tích bề mặt}}{\text{thể tích}}\right) = k_s \left(\frac{2\pi r L}{\pi r^2 L}\right) = \frac{2k_s}{r} \quad (10.13)$$

Theo đơn vị thể tích, (10.11) trở thành:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k}{D_A} C_A = 0 \quad (10.14)$$

(10.14) là phương trình vi phân tuyến tính có nghiệm tổng quát là:

$$C_A = M_1 e^{mx} + M_2 e^{-mx} \quad (10.15)$$

với:

$$m = \sqrt{\frac{k}{D_A}} = \sqrt{\frac{2k_s}{D_A r}}$$

và M_1, M_2 là các hằng số. Với điều kiện như hình 10.8, các điều kiện biên lần lượt là:

Tại điểm vào lỗ xốp hay tại bề mặt chất xúc tác:

$$C_A = C_{A_s} \text{ tại } x=0 \quad (10.16a)$$

Tại điểm cuối của lỗ xốp không có sự di chuyển vật chất hay tốc độ khuếch tán bằng không

$$\frac{dC_A}{dx} = 0 \text{ tại } x=L \quad (10.16b)$$

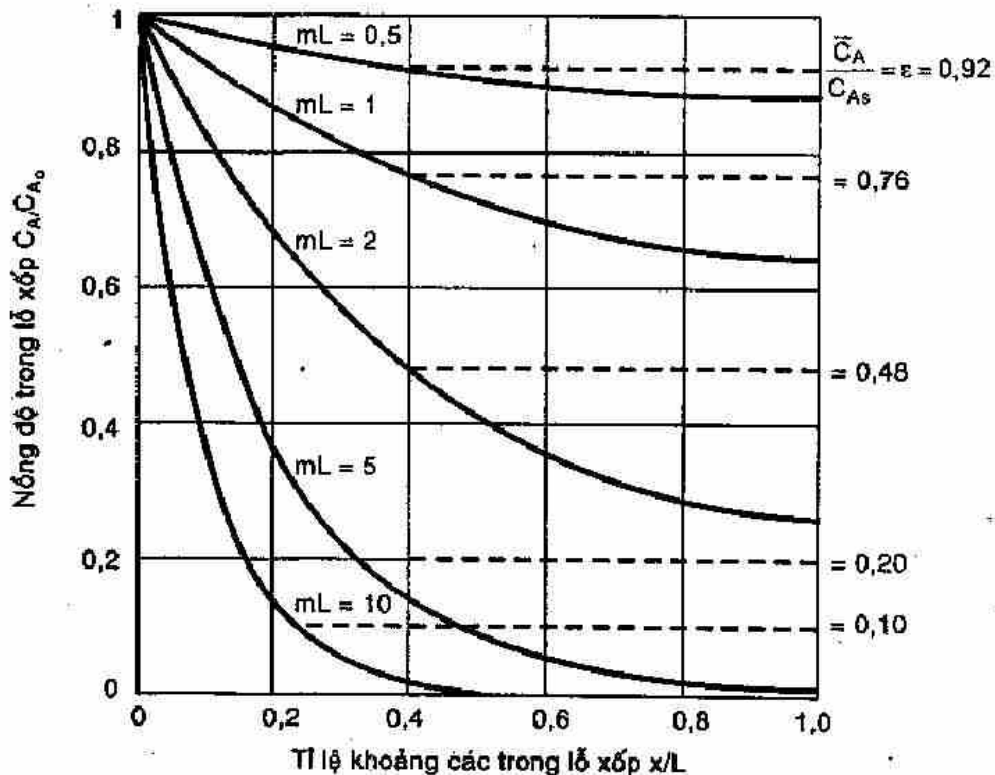
do đó các giá trị của M_1 và M_2 lần lượt là:

$$M_1 = \frac{C_{A_s} e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \text{ và } M_2 = \frac{C_{A_s} e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \quad (10.17)$$

Do đó gradient nồng độ của tác chất trong lỗ xốp là:

$$\frac{C_A}{C_{A_s}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} \quad (10.18)$$

Nồng độ tác chất giảm liên tục khi di chuyển vào lỗ xốp được trình bày trên hình 10.9, cho thấy phụ thuộc vào đại lượng không thứ nguyên mL gọi là môđun Thiele.



Hình 10.9: Sự phân tán và giá trị trung bình của nồng độ tác chất trong lỗ xốp là hàm số theo thông số mL

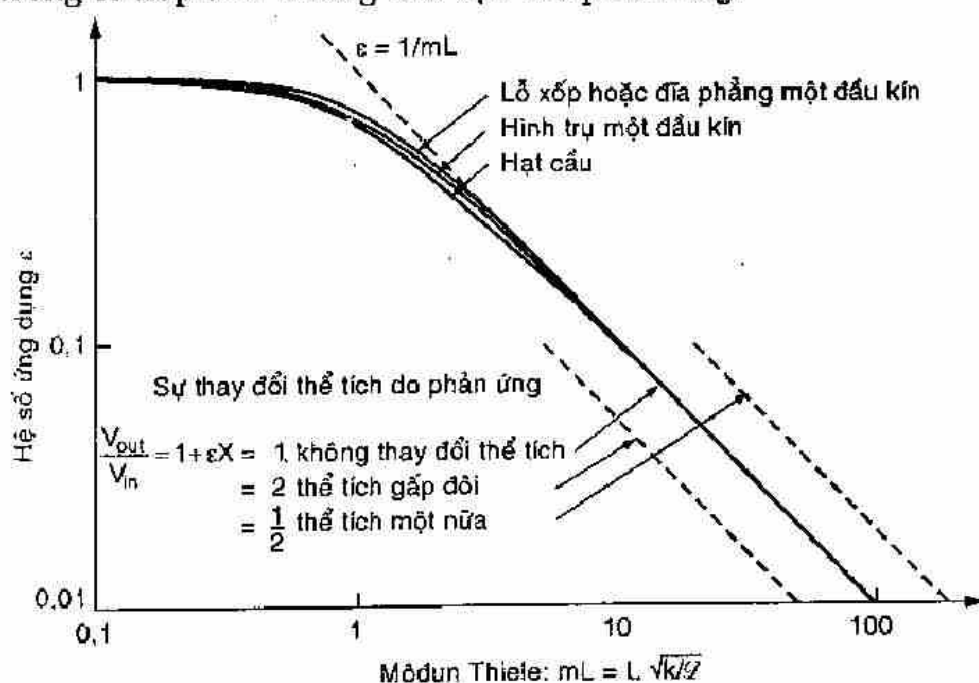
Gọi $\bar{C}_A$ là nồng độ trung bình của tác chất trong lỗ xốp. Tỷ số $\varepsilon = \bar{C}_A/C_{As}$ được gọi là hệ số hiệu dụng để xác định tốc độ phản ứng chịu ảnh hưởng bởi trở lực khuếch tán qua lỗ xốp như thế nào.

$$\varepsilon = \frac{\text{Tốc độ phản ứng thực tế trong lỗ xốp}}{\text{Tốc độ phản ứng tối đa nếu không có khuếch tán trong lỗ xốp}}$$

Với phản ứng bậc 1 $\varepsilon = \bar{C}_A/C_{As}$ vì tốc độ phản ứng tỉ lệ với nồng độ

$$\varepsilon_{\text{bậc 1}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{As}} = \frac{\tanh mL}{mL} \quad (10.19)$$

được biểu diễn bằng đường liên tục trên hình 10.10 để xác định khuếch tán trong lỗ xốp ảnh hưởng lên vận tốc phản ứng.



Hình 10.10: Hệ số hiệu dụng là hàm số theo thông số mL cho những hình dạng xúc tác khác nhau và biến đổi thể tích trong phản ứng

Từ những đồ thị trên ta nhận thấy:

1- $\varepsilon \approx 1$ khi $mL < 0,5$: Nồng độ tác chất giảm không đáng kể trong lỗ xốp, như vậy khuếch tán trong lỗ xốp có trở lực không đáng kể cho phản ứng. Giá trị nhỏ của $mL = L\sqrt{k/D_A}$ có nghĩa là hoặc lỗ xốp ngắn, phản ứng chậm hoặc khuếch tán nhanh, tất cả ba yếu tố này có khuynh hướng làm giảm trở lực cho khuếch tán.

2- $\varepsilon \approx 1/mL$ khi $mL > 0,5$: Nồng độ tác chất giảm nhanh đến không khi đi vào lỗ xốp, như vậy quá trình khuếch tán ảnh hưởng

manh lên vận tốc phản ứng và trở thành yếu tố kiểm soát vận tốc phản ứng.

Tóm lại, xét lỗ xốp trụ và phản ứng bậc 1, biểu diễn theo nồng độ tác chất tại miệng lỗ xốp C_{As} , ta có:

$$\text{Tổng quát: } -r_A = k\bar{C}_A = kC_{As}\varepsilon \quad (10.20)$$

trong đó ε được xác định theo (10.19)

Trở lực khuếch tán qua lỗ xốp không đáng kể ($mL < 0,5$)

$$-r_A = kC_{As} \quad (10.21)$$

Trở lực khuếch tán qua lỗ xốp đáng kể ($mL > 0,5$)

$$-r_A = \frac{kC_{As}}{mL} = \frac{(kD_A)^{1/2}}{L} C_{As} \quad (10.22)$$

Từ hình 10.3 cho thấy trở lực khuếch tán qua lỗ xốp không tác động nối tiếp với trở lực phản ứng trên bề mặt do đó không thể khảo sát độc lập. Phương trình tổng quát (10.20) cho thấy khuếch tán qua lỗ xốp được biểu diễn bởi hệ số ε , tuy nhiên hệ số này liên hệ không những số hạng khuếch tán mà còn liên hệ cả số hạng phản ứng tại bề mặt thông qua hằng số vận tốc. Như vậy khuếch tán qua lỗ xốp không thể trở thành yếu tố kiểm soát với ý nghĩa là một mình trở lực này quyết định tốc độ tổng quát của phản ứng.

Với hỗn hợp hạt có hình dạng và kích thước khác nhau, hệ số hiệu dụng trung bình được biểu diễn là:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2 + \dots \quad (10.23)$$

với $f_1, f_2 \dots$ là phần thể tích của các hạt có kích thước 1, 2... trong hỗn hợp.

2. Hiệu ứng nhiệt

Khi phản ứng xảy ra rất nhanh và nhiệt phóng thích (hay hấp thu) trong hạt không thể trao đổi nhanh chóng với môi trường ngoài đủ để giữ nhiệt độ hạt gần bằng nhiệt độ của lưu chất, phản ứng sẽ xảy ra không đẳng nhiệt. Trong trường hợp này có thể xảy ra hai loại hiệu ứng nhiệt:

- Chênh lệch nhiệt độ bên trong hạt.
- Chênh lệch nhiệt độ qua lớp phim: Toàn hạt có thể nóng hơn (hay nguội hơn) lưu chất xung quanh.

Với các phản ứng phát nhiệt, nhiệt phóng thích và các hạt nóng hơn lưu chất xung quanh, do đó tốc độ không đẳng nhiệt luôn luôn lớn hơn tốc độ đẳng nhiệt theo nhiệt độ dòng lưu chất đo được, và ngược lại với phản ứng thu nhiệt.

Khi xảy ra chênh lệch nhiệt độ bên trong hạt $\Delta T_{\text{hạt}}$, phương trình vi phân được viết tại vị trí bất kỳ trong hạt là:

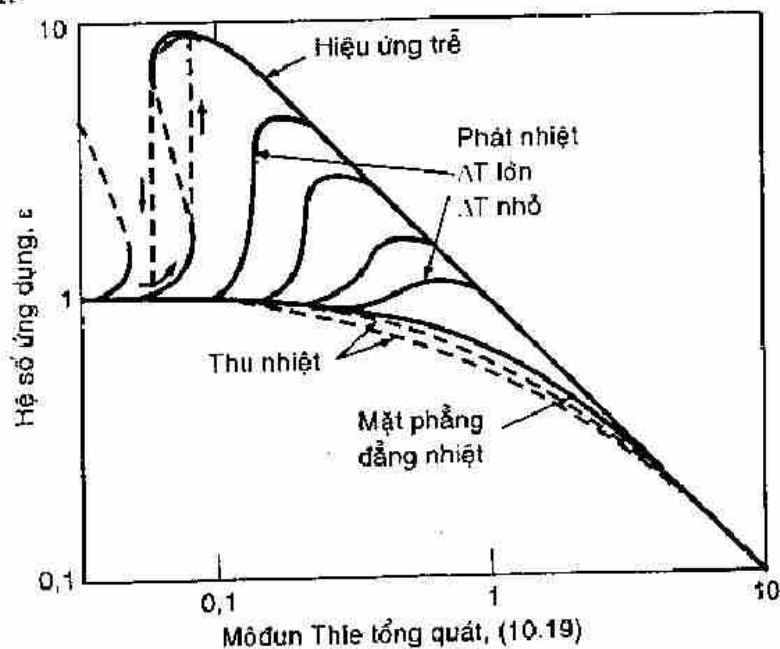
$$-k_e \frac{dT}{dx} = D_e \frac{dC_A}{dx} (-\Delta H_r); \text{ và cho toàn hạt:}$$

$$\Delta T_{\text{hạt}} = (T_{\text{tâm}} - T_{\text{bề mặt}}) = \frac{D_e (C_{A_s} - C_{A,\text{tâm}}) (-\Delta H_r)}{k_e} \quad (10.24)$$

trong đó: k_e - hệ số dẫn nhiệt hiệu dụng, $\text{cal/cm.s}^\circ\text{C}$

D_e - hệ số khuếch tán hiệu dụng, cm^2/s .

Nếu chỉ có sai biệt nhiệt độ bên trong hạt thì hệ số hiệu dụng không đẳng nhiệt được trình bày trên hình 10.11 dưới dạng không thứ nguyên.



Hình 10.11: Đường cong hệ số hiệu dụng không đẳng nhiệt cho sự biến đổi nhiệt độ bên trong hạt

Khi xảy ra chênh lệch nhiệt độ qua lớp phim ΔT_{phim} , ta có phương trình tính nhiệt tạo nên do phản ứng và nhiệt trao đổi:

$$Q_{\text{tạo nên}} = (V_{\text{hạt}})(-r_{A,\text{biểu kiến}})(-\Delta H_r)$$

$$Q_{\text{trao đổi}} = hS_{\text{hạt}}(T_k - T_s)$$

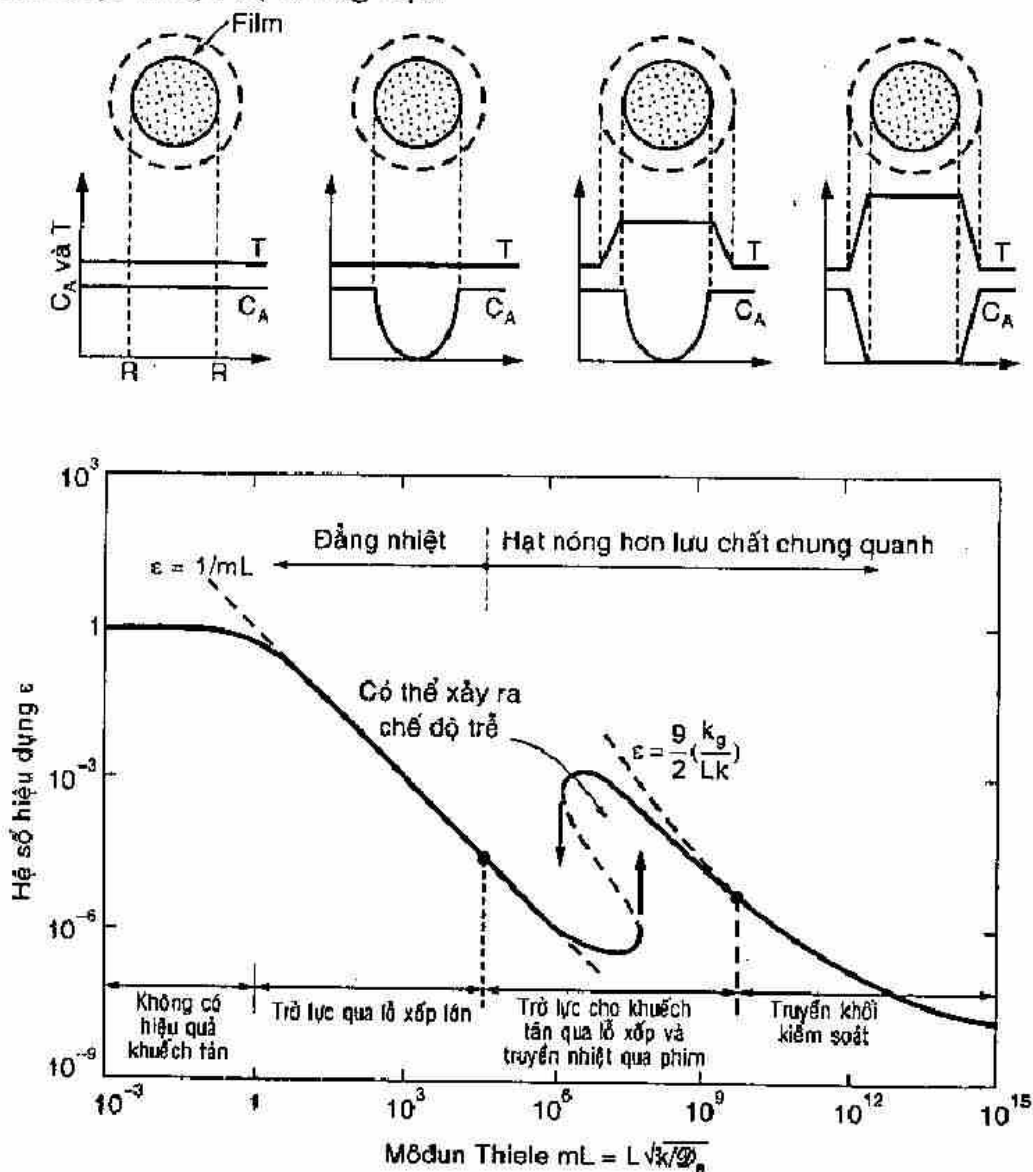
Kết hợp hai phương trình:

$$\Delta T_{\text{phim}} = (T_k - T_s) = \frac{L(-r_{A,\text{biểu kiến}})(-\Delta H_r)}{h} \quad (10.25)$$

trong đó: L - kích thước đặc trưng của hạt, cm .

h - hệ số cấp nhiệt qua lớp phim lưu chất, $cal/cm^2.s.^{\circ}C$.

Tuy nhiên, trong các hệ khí rắn nếu phản ứng xảy ra đủ nhanh thì sai biệt nhiệt độ chủ yếu xảy ra qua lớp phim khí trước khi xảy ra sai biệt nhiệt độ trong hạt.



Hình 10.12: Các cơ chế kiểm soát tốc độ khác nhau cho phản ứng phát nhiệt mạnh trong chất xúc tác xốp

Hình 10.12 minh họa các giai đoạn xảy ra cho phản ứng phát nhiệt với hiệu ứng nhiệt tăng dần ảnh hưởng.

1- Với phản ứng rất chậm nồng độ các chất đồng nhất qua hạt và nhiệt phát ra được truyền đi nhanh chóng đủ để giữ nhiệt độ hạt và dòng khí giống nhau.

2- Với tốc độ phản ứng tăng trở lực khuếch tán qua lỗ xốp trở nên không đồng nhất trước tiên. Nhiệt độ vẫn còn đồng nhất, như vậy sử dụng hệ số hiệu dụng đẳng nhiệt.

3- Tốc độ phản ứng tăng cao hơn, nhiệt độ hạt vẫn đồng nhất và cao hơn nhiệt độ dòng khí xung quanh. Hiệu ứng khuếch tán qua lỗ xốp trở nên quan trọng hơn và hầu hết phản ứng xảy ra trong lớp vỏ mỏng gần bề mặt chất xúc tác. Nhiệt tạo ra lớn hơn nhiệt truyền đi.

4- Cuối cùng, tốc độ phản ứng rất cao, hạt nóng đủ để tất cả tác chất phản ứng khi đến bề mặt chất rắn. Ở chế độ này nguồn cung cấp tác chất trở thành giai đoạn chậm và tốc độ truyền khối qua lớp phim khí sẽ kiểm soát tốc độ phản ứng.

10.3.5 Kết hợp các trở lực cho hạt đẳng nhiệt

Theo các phương pháp đã trình bày trong Chương 9, kết hợp trở lực qua lớp phim khí, trở lực qua lỗ xốp, và phản ứng bậc 1 để cho hiệu ứng tổng quát vì tất cả đều là tuyến tính với lớp phim khí.

$$-\frac{1}{S_{ngoài}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_k (C_{A_k} - C_{A_s}) \quad (10.26)$$

với thể tích hạt: $-\frac{1}{V_{hạt}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k C_{A_s} \epsilon \quad (10.27)$

Kết hợp hai biểu thức trên và khử giá trị không biết của nồng độ tại bề mặt:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{S_{ngoài}} \cdot \frac{dN_A}{dt} &= \frac{1}{S_{ngoài}/k\epsilon V_{hạt} + 1/k_k} C_{A_k} \\ \text{hay: } -\frac{1}{V_{hạt}} \cdot \frac{dN_A}{dt} &= \frac{1}{1/k\epsilon + V_{hạt}/k_k S_{ngoài}} C_{A_k} \end{aligned} \quad (10.28)$$

Với hạt cầu có bán kính R

$$-\frac{1}{S_{ngoài}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{3/k\epsilon R + 1/k_k} C_{A_k}$$

$$\text{hay: } -\frac{1}{V_{\text{hạt}}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{1/k\varepsilon + R/3k_k} C_{A_k} \quad (10.29)$$

Trong các phương trình trên, k là hằng số vận tốc bậc 1 dựa trên một đơn vị thể tích hạt, k_k là hệ số truyền khối dựa trên một đơn vị diện tích bề mặt ngoài hạt.

10.3.6 Diện tích bề mặt ngoài và trong hạt

Trong các chứng minh trên do diện tích bề mặt ngoài tương đối nhỏ nên bề mặt ngoài đóng góp vào phản ứng là không đáng kể. Nhưng trong trường hợp phản ứng nhanh đủ để tác chất không kịp thẩm thấu vào trong hạt xúc tác thì giả sử trên sẽ sai và tốc độ phản ứng tổng quát phải bao gồm cả mặt trong và mặt ngoài hạt. Theo hình 10.3, hiệu ứng tổng quát của tất cả các trở lực này là:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{S_{\text{ngoài}}} \frac{dN_A}{dt} &= \frac{1}{\frac{1}{k_k} + \frac{1}{k\varepsilon(V_{\text{hạt}}/S_{\text{ngoài}})[S_{tr}/(S_{ng} + S_{tr})] + k_s}} C_{A_k} \\ \text{hay: } -\frac{1}{V_{\text{hạt}}} \frac{dN_A}{dt} &= \frac{1}{\frac{V_{\text{hạt}}}{k_k S_{ng}} + \frac{1}{k\varepsilon[S_{tr}/(S_{tr} + S_{ng})] + k_s(V_{ng}/V_{\text{hạt}})}} C_{A_k} \quad (10.30) \end{aligned}$$

trở lực của: phim khí phản ứng bên trong phản ứng bên ngoài

trong đó: $k_s(S_{tr} + S_{ng}) = kV_{\text{hạt}}$, khi: $\varepsilon \frac{S_{tr}}{S_{ng}} \ll 1$, phản ứng xảy ra trên bề mặt ngoài hạt xúc tác sẽ chiếm ưu thế so với phản ứng xảy ra bên trong hạt, (10.30) thu gọn còn

$$-\frac{1}{S_{ng}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_k} + \frac{1}{k_s}} C_{A_k} \quad (10.31)$$

Phương trình (10.31) là biểu thức vận tốc phản ứng cho hạt xúc tác không xốp.

10.4 PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM ĐỂ XÁC ĐỊNH VẬN TỐC PHẢN ỨNG

Bất kỳ loại thiết bị phản ứng nào đã biết được mô hình tiếp xúc pha đều có thể dùng để khảo sát động học phản ứng xúc tác. Vì chỉ có một pha lưu chất có mặt trong phản ứng này nên tốc độ có thể được xem như trong phản ứng đồng thể. Cần chú ý đến các đại lượng

và thứ nguyên sử dụng trong phương trình. Ví dụ với phản ứng có thể tích không đổi, hoạt động gián đoạn, các dạng phương trình khác nhau là:

$$\frac{t}{C_{A_0}} = \int \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{V}{W} \int \frac{dX_A}{-r'_A} = \frac{V}{S} \int \frac{dX_A}{-r''_A} = \frac{V}{V_{\text{hạt}}} \int \frac{dX_A}{-r'''_A} = \frac{V}{V_r} \int \frac{dX_A}{-r'''_A} \quad (10.32)$$

Với thiết bị phản ứng dạng ống:

$$F_{A_0} dX_A = -r_A dV = -r'_A dW = -r''_A dS = -r'''_A dV_{\text{hạt}} = -r'''_A dV_r \quad (10.33)$$

Phương pháp thực nghiệm để khảo sát động học xúc tác là đo mức độ chuyển hóa của dòng khí chuyển động liên tục qua một tầng hạt rắn xúc tác. Lần lượt khảo sát bốn thiết bị thí nghiệm sau:

- Thiết bị phản ứng vi phân
- Thiết bị phản ứng tích hợp (dạng ống)
- Thiết bị phản ứng khuấy trộn
- Thiết bị phản ứng gián đoạn

10.4.1 Thiết bị phản ứng vi phân

Ta gọi là thiết bị phản ứng vi phân khi ta xem xét tốc độ là không đổi tại mọi điểm trong bình phản ứng. Vì vận tốc phản ứng phụ thuộc vào nồng độ nên giả sử trên chỉ hợp lý cho độ chuyển hóa nhỏ hoặc phản ứng chậm trong bình phản ứng lớn hay phản ứng bậc không nồng độ có thể biến đổi lớn.

Trong mỗi thí nghiệm cho bình vi phân, phương trình thiết kế cho bình ống:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_{X_{A,\text{vào}}}^{X_{A,\text{ra}}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{-r'_{A_{tr,b}}} \int_{X_{A,\text{vào}}}^{X_{A,\text{ra}}} dX_A = \frac{X_{A,\text{ra}} - X_{A,\text{vào}}}{(-r'_A)_{tr,b}}$$

từ đó tốc độ trung bình cho mỗi thí nghiệm là:

$$(-r'_A)_{tr,b} = \frac{F_{A_0} (X_{A,\text{ra}} - X_{A,\text{vào}})}{W} = \frac{F_{A,\text{vào}} - F_{A,\text{ra}}}{W} \quad (10.34)$$

Như vậy mỗi thí nghiệm sẽ cho trực tiếp giá trị tốc độ tại nồng độ trung bình trong thiết bị phản ứng và một loạt thí nghiệm sẽ cho bộ số liệu tốc độ - nồng độ được dùng để thiết lập phương trình vận tốc. Quá trình được tiến hành lần lượt các bước sau:

- 1- Thực hiện các thí nghiệm với nồng độ tác chất ban đầu khác nhau.
- 2- Chọn nồng độ $C_{A,vào}$ cao nhất làm cơ sở để tính F_{A_0} và độ chuyển hóa và gọi nồng độ này là C_{A_0} .
- 3- Với mỗi thí nghiệm xác định F_{A_0} , W , $X_{A,vào}$, $X_{A,ra}$ và $C_{A,tr.b}$.
- 4- Từ (10.34) tính tốc độ cho mỗi thí nghiệm.
- 5- Số liệu tốc độ - nồng độ được tập hợp và sử dụng phương pháp vi phân trong chương 2 để xác định phương trình vận tốc.

10.4.2 Thiết bị phản ứng tích phân

Xem là bình phản ứng tích phân khi vận tốc phản ứng biến đổi nhiều qua bình, do đó nồng độ tác chất trong dòng cũng biến đổi đáng kể khi qua bình. Khi đó ta có thể sử dụng một trong hai cách sau để xác định biểu thức vận tốc.

1- Phương pháp tích phân

Xác định một cơ chế cụ thể với phương trình vận tốc tương ứng để lấy tích phân phù hợp với điều kiện chuyển động của lưu chất qua bình như sau:

- 1- Thực hiện các thí nghiệm trong cột chêm với nồng độ nhập liệu C_{A_0} cố định nhưng thay đổi W và / hay F_{A_0} sao cho nhận được một khoảng rộng W/F_{A_0} và $X_{A,ra}$.

- 2- Chọn phương trình vận tốc để lấy tích phân cho bình ống:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r'_A}$$

- 3- Với mỗi thí nghiệm, xác định giá trị của hai vế phương trình trên.
- 4- Vẽ vế trái theo vế phải, hay ngược lại để kiểm tra tính tuyến tính.

2- Phương pháp vi phân

Tương tự như trong Chương 2, sắp xếp lại phương trình thiết kế cho bình ống (Chương 3):

$$-r'_A = \frac{dX_A}{d(W/F_{A_0})} = \frac{dX_A}{d(W/F_{A_0})} \quad (10.35)$$

các bước tiến hành như sau:

1- Thực hiện các thí nghiệm trong cột chêm với nồng độ nhập liệu C_{A_0} cố định nhưng thay đổi F_{A_0} và / hay W sao cho nhận được một khoảng rộng W/F_{A_0} và X_A .

2- Vẽ $X_{A,ra}$ theo W/F_{A_0} cho các thí nghiệm qua gốc tọa độ.

3- Phương trình (10.35) cho thấy tốc độ phản ứng tại một giá trị bất kỳ của X_A là hệ số góc của đường cong này. Do đó ta có một loạt giá trị vận tốc theo nồng độ để suy ra phương trình vận tốc.

10.4.3 Thiết bị phản ứng khuấy trộn

Yêu cầu của thiết bị phản ứng khuấy trộn là nồng độ các chất đồng nhất trong thiết bị. Một dạng thiết bị thí nghiệm đơn giản được trình bày trên hình 10.13. Một dạng khác là thiết bị phản ứng có dòng tuần hoàn lớn cũng đạt đến mô hình khuấy trộn.

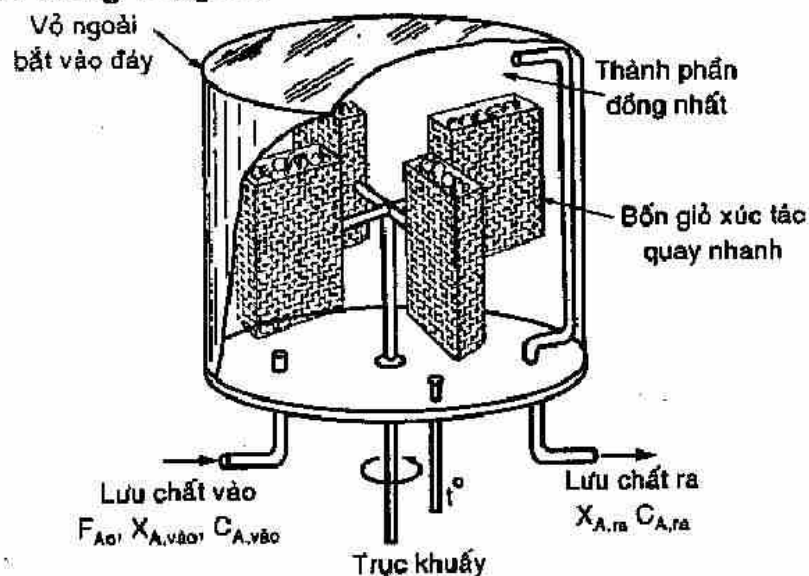
Phương trình tính toán cho thiết bị phản ứng khuấy trộn là:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{X_{A,ra}}{-r'_{A,ra}}$$

từ đó phương trình vận tốc là:

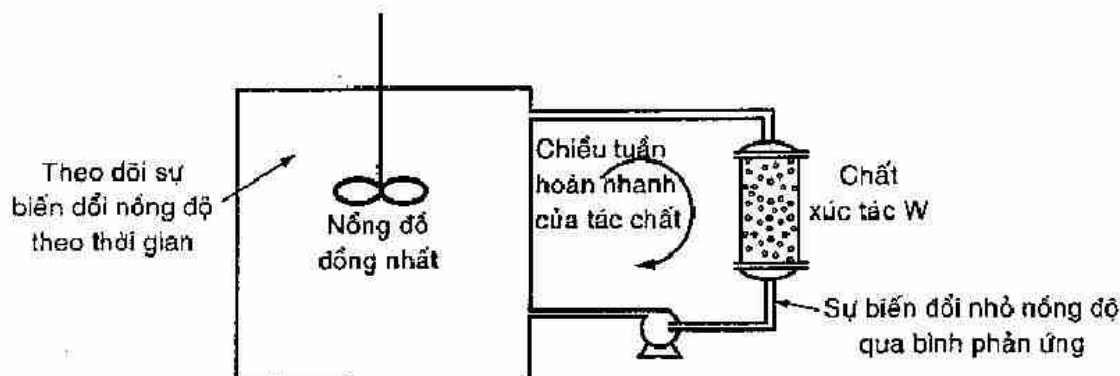
$$-r'_{A,ra} = \frac{F_{A_0} \cdot X_{A,ra}}{W} \quad (10.36)$$

Như vậy mỗi thí nghiệm sẽ cho trực tiếp giá trị tốc độ theo nồng độ các chất trong dòng ra.



Hình 10.13: Sơ đồ thiết bị phản ứng khuấy trộn thí nghiệm

10.4.4 Thiết bị phản ứng gián đoạn



Hình 10.14: Thiết bị phản ứng xúc tác hoạt động gián đoạn

Hình 10.14 trình bày sơ đồ thiết bị phản ứng hoạt động gián đoạn cả về chất xúc tác lẫn lưu chất. Trong hệ thống này ta theo dõi nồng độ theo thời gian và trình bày kết quả theo (10.32). Tiến trình thực hiện tương tự như bình phản ứng gián đoạn đồng thể và để đảm bảo kết quả có ý nghĩa, nồng độ của lưu chất phải đồng nhất tại thời điểm bất kỳ, tức là độ chuyển hóa qua một lần chất xúc tác là nhỏ.

10.4.5 So sánh các thiết bị phản ứng thực nghiệm

1- Thiết bị phản ứng tích phân có thể mắc phải sự biến đổi nhiệt độ đáng kể từ điểm này sang điểm khác nhất là hệ khí - rắn mặc dù có làm nguội tại vách thiết bị. Điều này làm cho việc đo đạc các thông số động học trở nên vô nghĩa. Trong trường hợp này sử dụng bình phản ứng khuấy trộn là tốt nhất.

2- Thiết bị phản ứng tích phân là hữu dụng cho việc mô hình hóa các quá trình của các cột chêm lớn với tất cả hiệu ứng truyền nhiệt và truyền khối, đặc biệt cho các hệ có nhiều chất khác nhau trong nhập liệu và sản phẩm.

3- Vì các thiết bị phản ứng vi phân và khuấy trộn cho trực tiếp phương trình vận tốc nhưng các thiết bị này hữu ích hơn trong phân tích các hệ phản ứng phức tạp, mà thiết bị phản ứng tích phân không sử dụng được.

4- Độ chuyển hóa nhỏ trong bình phản ứng vi phân cần phải đo chính xác nồng độ hơn là trong các loại thiết bị phản ứng khác.

5- Để khảo sát quá trình truyền nhiệt và truyền khối, thiết bị phản ứng tích phân gần với mô hình tầng cố định lớn; tuy nhiên,

thiết bị phản ứng khuấy trộn, gián đoạn thích hợp hơn để xác định các giới hạn của các hiệu ứng như vậy.

6- Thiết bị phản ứng hoạt động gián đoạn, thiết bị phản ứng tích phân cho các hiệu ứng tích lũy do đó hữu ích cho việc theo dõi quá trình phản ứng đa hợp. Trong bình gián đoạn theo dõi các phản ứng không có trở lực truyền khối, truyền nhiệt dễ hơn. Tuy nhiên, mô hình hóa tăng cố định được thực hiện tốt nhất với thiết bị phản ứng tích phân.

7- Do dễ xử lý số liệu nên bình khuấy trộn thường chiếm ưu thế hơn trong việc khảo sát động học phản ứng xúc tác rắn.

10.4.6 Xác định trở lực kiểm soát và phương trình vận tốc

Việc xác định phương trình vận tốc từ thực nghiệm sẽ trở nên khó khăn khi có từ hai trở lực trở lên ảnh hưởng lên vận tốc. Để tránh trường hợp này, từ các thí nghiệm sơ bộ ta xác định các giới hạn trong đó mỗi trở lực có ảnh hưởng lên vận tốc. Điều này cho phép ta lựa chọn điều kiện hoạt động trong đó mỗi trở lực được khảo sát riêng biệt.

1- Trở lực là lớp phim khí

Trong các trường hợp có số liệu vận tốc thực nghiệm, nếu xem đây là phản ứng bậc 1 thì ta so sánh hằng số vận tốc bậc 1 với hệ số truyền khối tương ứng.

$$kV_r < k_p S$$

Nếu hai số hạng có cùng độ lớn thì lớp phim khí có thể đóng vai trò quan trọng quyết định vận tốc phản ứng. Mặt khác nếu kV_r nhỏ hơn $k_p S$ nhiều thì có thể một trở lực khác đóng vai trò quyết định và như vậy trở lực của lớp phim khí có thể bỏ qua.

Bằng thực nghiệm ta có thể xác định các giới hạn của quá trình trong đó trở lực của lớp phim khí là quyết định bằng cách theo dõi độ chuyển hóa trong bình phản ứng dạng ống theo các suất lượng khác nhau của dòng nhập liệu.

2- Hiệu ứng không đẳng nhiệt

Có thể xảy ra sai biệt nhiệt độ qua lớp phim khí hoặc qua hạt. Tuy nhiên theo các phần trình bày trước đây nếu thí nghiệm cho

thấy trở lực lớp phim khí không đáng kể thì xem như hạt có cùng nhiệt độ với môi trường lưu chất xung quanh và như vậy có thể xem như quá trình đẳng nhiệt.

3- Trở lực qua lỗ xóp

Để khảo sát trở lực qua lỗ xóp, trở lực pha khí phải không đáng kể, tức là $C_{A_k} = C_{A_s}$, như vậy quá trình sẽ xem như đẳng nhiệt.

Trở lực qua lỗ xóp được biểu diễn bởi hệ số hiệu dụng và phương trình vận tốc dựa trên một đơn vị khối lượng chất xúc tác như sau:

$$-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = kC_{A_k} \varepsilon$$

trong đó ε là hàm số theo mL cho trên hình 10.11

Xét tầng hạt xúc tác có kích thước R_1 , tầng khác có kích thước R_2 . Trong vùng hoạt động sao cho trở lực khuếch tán qua lỗ xóp không đáng kể $\varepsilon = 1$, như vậy với hai tầng ta có

$$\frac{-r'_{A_1}}{-r'_{A_2}} = \frac{kC_{A_s} \varepsilon_1}{kC_{A_s} \varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = 1 \quad (10.37)$$

Như vậy tốc độ phản ứng dựa trên một đơn vị khối lượng tầng hạt là giống nhau cho hai tầng và độc lập với kích thước hạt.

Trong vùng trở lực qua lỗ xóp là lớn $\varepsilon = 1/mL$, như vậy với hai cỡ hạt ta có:

$$\frac{-r'_{A_1}}{-r'_{A_2}} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{mL_2}{mL_1} = \frac{R_2}{R_1} \quad (10.38)$$

Như vậy tốc độ phản ứng tỉ lệ nghịch với kích thước hạt.

Vùng chuyển tiếp giữa hai vùng trên được xác định như sau: Nếu các thí nghiệm ban đầu với các kích thước hạt khác nhau cho vận tốc phản ứng giống nhau, thì trở lực khuếch tán qua lỗ xóp không đáng kể, các thí nghiệm tiếp theo được thực hiện trong điều kiện sao cho trở lực khuếch tán tăng đáng kể so với trở lực hóa học. Nói cách khác, các thí nghiệm nên thực hiện với kích thước hạt tăng dần hay nhiệt độ cao hơn cho đến khi tốc độ phản ứng khác nhau cho hai tầng. Mặt khác, nếu thí nghiệm bắt đầu trong vùng trở lực khuếch

tán mạnh, các thí nghiệm tiếp theo sẽ thực hiện với hạt nhỏ hơn hoặc nhiệt độ thấp hơn. Như vậy xác định và vẽ đường cong ε theo mL .

Nếu gặp phản ứng bậc n , ta có:

$$-r'_A = kC_{A_k}^n \varepsilon = kC_{A_k}^n \cdot \frac{1}{mL} = kC_{A_k}^n \cdot \frac{1}{L} \sqrt{\frac{2D_e}{(n+1)kC_{A_k}^{n-1}}} = \left(\frac{2}{n+1} \cdot \frac{kD_e}{L^2}\right)^{1/2} C_{A_k}^{(n+1)/2} \quad (10.39)$$

Vậy phản ứng bậc n sẽ tác động giống như phản ứng bậc $(n+1)/2$

hay: bậc 0 trở thành bậc; bậc 1 vẫn là bậc 1

bậc 2 trở thành bậc 1,5; bậc 3 trở thành bậc 2

Ngoài ra sự phụ thuộc vào nhiệt độ của phản ứng chịu ảnh hưởng bởi trở lực qua lỗ xốp mạnh. Từ (10.39) hằng số vận tốc biểu kiến cho phản ứng bậc n là:

$$k_{bk} = \left(\frac{2}{n+1} \cdot \frac{kD_e}{L^2}\right)^{1/2}$$

Lấy logarit và vi phân hai vế theo nhiệt độ:

$$\frac{d(\ln k_{bk})}{dT} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\ln k)}{dT} + \frac{d(\ln D_e)}{dT} \right] \quad (10.40)$$

Theo phương trình Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E_{thuc}/RT} \text{ và } D_e = D_{e0} e^{-E_{k.ton}/RT}$$

và thay vào (10.40):

$$E_{bk} = \frac{E_{thuc} + E_{k.ton}}{2} \quad (10.41)$$

Vì năng lượng kích động cho phản ứng pha khí thường hơi lớn (khoảng 20 ~ 60 kcal), trong khi cho khuếch tán là nhỏ (khoảng 1 kcal ở nhiệt độ thường và khoảng 4 kcal ở 1000°C) ta có biểu thức gần đúng:

$$E_{bk} = \frac{E_{thuc}}{2} \quad (10.42)$$

Các kết quả này cho thấy năng lượng kích động biểu kiến cho các phản ứng chịu ảnh hưởng mạnh trở lực qua lỗ xốp gần bằng một phần hai năng lượng kích động thực.

Tóm lại, sự hiện diện của trở lực khuếch tán qua lỗ xốp được xác định bằng:

Tính toán nếu biết D_e

Phản ứng bậc 1:

* Không có trở lực khuếch tán qua lỗ xốp:

$$\frac{(-r_A^m)_{bk} L^2}{D_e C_{A_k}} < 1 \quad (10.43a)$$

* Trở lực khuếch tán qua lỗ xốp mạnh: $mL > 1$ và $\epsilon = 1/mL$

$$\frac{(-r_A^m)_{bk} L^2}{D_e C_{A_k}} > 1 \quad (10.43b)$$

* Phản ứng bất kỳ:

$$\frac{(-r_A^m)_{bk} L^2 f(C_{A_k})}{C_{A_k} \int_{C_{A_e}}^{C_{A_k}} f(C_A) dC_A} \begin{cases} < 1 \text{ trở lực qua lỗ xốp không đáng kể} \\ > 1 \text{ trở lực qua lỗ xốp đáng kể} \end{cases}$$

4- Trở lực do phản ứng hóa học

Ở đây ta chỉ xét các dạng phương trình vận tốc thực nghiệm đơn giản trong trường hợp trở lực chủ yếu do hiện tượng bề mặt. Trong trường hợp không có trở lực khuếch tán qua lớp phim lưu chất, phương trình vận tốc phản ứng trên bề mặt được xác định trực tiếp dù có hay không trở lực khuếch tán qua lỗ xốp.

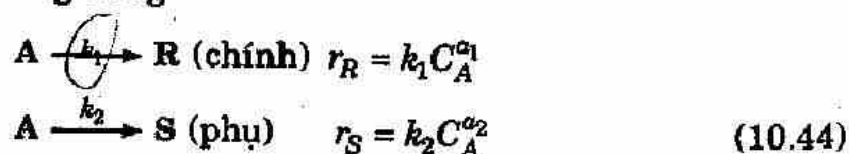
10.5 PHÂN PHỐI SẢN PHẨM TRONG PHẢN ỨNG ĐA HỢP

Trong trường hợp phản ứng đa hợp, sự phân phối sản phẩm là chủ yếu. Quy tắc chung để cực đại hóa sản phẩm chính trong phản ứng đồng thể cũng được áp dụng cho trường hợp này (chương 4).

Với phản ứng xúc tác rắn, ta có:

$$\Phi_{thực} \frac{\text{tính chất xúc tác}}{\text{động học phản ứng}} = \Phi_{bk} \xrightarrow{\text{chương 4}} \Phi$$

1- Phản ứng song song



Hiệu suất nhất thời cho một phân tử bề mặt chất xúc tác:

$$\varphi_{thực} \left(\frac{R}{R+S} \right) = \frac{r_R}{r_R + r_S} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1) C_A^{a_2 \cdots a_1}}$$

với phản ứng bậc 1: $\varphi_{thực} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1)}$

Trong điều kiện trở lực khuếch tán qua lỗ xốp chiếm ưu thế

$$r_R = k_1 C_{A_k}^{a_1} \varepsilon_1 = k_1 C_{A_k}^{a_1} \frac{1}{mL}$$

với phương trình (10.39)

$$r_R \cong k_1 C_{A_k}^{a_1} \cdot \frac{1}{L} \left[\frac{4D_A}{(a_1 + a_2 + 2)(k_1 + k_2) C_{A_k}^{a_1 - 1}} \right]^{1/2}$$

tương tự thiết lập được biểu thức cho r_S và thay cả hai biểu thức vào phương trình định nghĩa φ được:

$$\varphi_{bh} \approx \frac{1}{1 + (k_2/k_1) C_{A_k}^{(a_2 - a_1)/2}} \quad (10.45a)$$

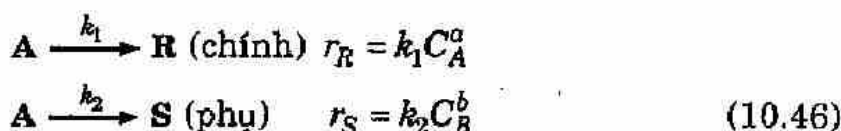
với phản ứng bậc 1:

$$\varphi_{bh} \approx \frac{1}{1 + (k_2/k_1)} \quad (10.45b)$$

Kết quả cho thấy sự phân phối sản phẩm trong phản ứng song song có cùng bậc không phụ thuộc vào nồng độ của A trong lỗ xốp.

2- Phản ứng phụ với hai tác chất

Xét nhập liệu gồm hai tác chất cùng phản ứng khi tiếp xúc với chất xúc tác rắn



Hiệu suất nhất thời cho phản ứng chính là:

$$\varphi_{thực} = \left(\frac{R}{R+S} \right) = \frac{1}{1 + (k_2 C_B^b / k_1 C_A^a)} \quad (10.47a)$$

Nếu cả hai phản ứng đều là bậc 1:

$$\varphi_{thực} = \frac{1}{1 + (k_2 C_B / k_1 C_A)} \quad (10.47b)$$

Nếu trở lực khuếch tán qua lỗ xốp chiếm ưu thế, kết hợp với (10.39)

$$r_R = k_1 C_{A_k}^a \varepsilon_A = \left(\frac{2}{a+1} \cdot \frac{k_1 D_A}{L^2} \right)^{1/2} C_{A_k}^{(a+1)/2}$$

$$r_S = k_2 C_{B_k}^b \varepsilon_B = \left(\frac{2}{b+1} \cdot \frac{k_2 D_B}{L^2} \right)^{1/2} C_{B_k}^{(b+1)/2}$$

Hiệu suất biểu kiến là:

$$\varphi_{bk} = \frac{1}{1 + \left(\frac{a+1}{b+1} \cdot \frac{k_2 D_B C_{B_k}^{b+1}}{k_1 D_A C_{A_k}^{a+1}} \right)} \quad (10.48a)$$

Với cả hai phản ứng là bậc 1:

$$\varphi_{bk} = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_2 D_B}{k_1 D_A} \right)^{1/2} \frac{C_{B_k}}{C_{A_k}}} \approx \frac{1}{1 + \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{1/2} \frac{C_{B_k}}{C_{A_k}}} \quad (10.48b)$$

3- Phản ứng nối tiếp

Phản ứng nối tiếp bậc 1 với R là sản phẩm chính:



Khi phản ứng trên bề mặt là giai đoạn kiểm soát vận tốc, C_A không giảm bên trong hạt xúc tác.

$$\varphi_{bk} = \varphi_{thực} \quad \text{hay} \quad \left(\frac{k_2}{k_1} \right)_{bk} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)_{thực} \quad (10.49)$$

Nếu trở lực khuếch tán qua lỗ xốp chiếm ưu thế, ta có:

$$\frac{dC_{R_k}}{dC_{A_k}} = -\frac{1}{1+\gamma} + \gamma \frac{C_{R_k}}{C_{A_k}} \quad \text{với} \quad \gamma = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{1/2} \quad (10.50)$$

Tích phân cho bình khuấy, $C_{R_0} = 0$:

$$C_{R_k} = \frac{1}{1+\gamma} \cdot \frac{C_{A_k} (C_{A_0} - C_{A_k})}{C_{A_k} + \gamma (C_{A_0} - C_{A_k})} \quad (10.51)$$

Tích phân cho bình ống, $C_{R_0} = 0$:

$$\frac{C_{R_k}}{C_{A_0}} = \frac{1}{1+\gamma} \cdot \frac{1}{1-\gamma} \left[\left(\frac{C_{A_k}}{C_{A_0}} \right)^\gamma - \frac{C_{A_k}}{C_{A_0}} \right] \quad (10.52)$$

Nồng độ R đạt cực đại

với bình khuấy:
$$\frac{C_{R_{k,max}}}{C_{A_0}} = \frac{1}{(1+\gamma)(\gamma^{1/2}+1)^2} \quad (10.53)$$

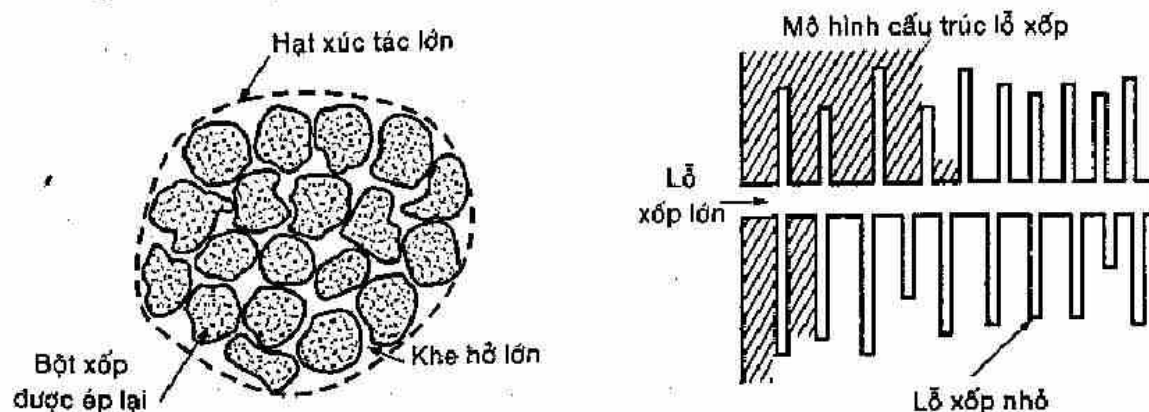
với bình ống:
$$\frac{C_{R_{k,max}}}{C_{A_0}} = \frac{\gamma^{\gamma/(1-\gamma)}}{1+\gamma}, \quad \text{với } \gamma = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \quad (10.54)$$

Bảng 10.2: Ảnh hưởng của khuếch tán qua lỗ xốp lên phản ứng nối tiếp bậc 1

$\frac{k_2}{k_1}$	$C_{R_{k,max}}/C_{A_0}$ cho bình ống			$C_{R_{k,max}}/C_{A_0}$ cho bình khuấy		
	Không có trở lực	Có trở lực	Tỉ lệ giảm	Không có trở lực	Có trở lực	Tỉ lệ giảm
1/64	0,936	0,650	30,6	0,790	0,486	38,5
1/16	0,831	0,504	39,3	0,640	0,356	44,5
1/4	0,630	0,333	47,6	0,444	0,229	48,5
1	0,368	0,184	50,0	0,250	0,125	50,0
4	0,157	0,083	47,2	0,111	0,057	48,5
16	0,051	0,031	38,2	0,040	0,022	44,5

4- Chất xúc tác thực tế

Các phân trước chỉ xét đến lỗ xốp có một kích thước. Tuy nhiên, trong thực tế lỗ xốp của hạt xúc tác có nhiều kích thước khác nhau. Ví dụ hạt xúc tác được điều chế bằng cách ép bột xốp, do đó có nhiều lỗ to giữa các hạt bột và các lỗ xốp nhỏ trong mỗi hạt bột (H.10.15).



Hình 10.15: Hai mô hình cấu trúc lỗ xốp

Nếu ta định nghĩa mức độ rẽ nhánh của cấu trúc xếp của hạt là α với:

$\alpha = 0$ biểu diễn hạt không xếp

$\alpha = 1$ biểu diễn hạt có một cỡ lỗ xếp

$\alpha = 2$ biểu diễn hạt có hai cỡ lỗ xếp.

thì mỗi hạt xếp thực tế có thể được đặc trưng bởi một giá trị nào đó của α .

Với quá trình khuếch tán qua lỗ xếp chiếm ưu thế, ta có:

$$\text{với: } \alpha = 1 \begin{cases} E_{b_k} = \frac{1}{2} E_{k, \text{ tán}} + \frac{1}{2} E \\ n_{b_k} = 1 + \frac{n-1}{2} \\ \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{b_k} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \dots \text{cho phản ứng phụ} \end{cases} \quad (10.55)$$

$$\text{với: } \alpha = 2 \begin{cases} E_{b_k} = \frac{3}{4} E_{k, \text{ tán}} + \frac{1}{4} E \\ n_{b_k} = 1 + \frac{n-1}{4} \\ \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{b_k} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/4} \dots \text{cho phản ứng phụ} \end{cases} \quad (10.56)$$

Tổng quát, với cấu trúc lỗ xếp bất kỳ:

$$\alpha \text{ bất kỳ} \begin{cases} E_{b_k} = \left(1 - \frac{1}{2^\alpha}\right) E_{k, \text{ tán}} + \frac{1}{2^\alpha} E \\ n_{b_k} = 1 + \frac{n-1}{2^\alpha} \\ \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{b_k} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2^\alpha} \dots \text{cho phản ứng phụ} \end{cases} \quad (10.57)$$

Qua các phương trình trên cho thấy với α lớn, ảnh hưởng của khuếch tán qua lớp phim khí tăng dần, năng lượng biểu kiến giảm đến năng lượng khuếch tán và bậc phản ứng tiến đến 1. Như vậy, với một cấu trúc lỗ xếp cho trước mà chưa biết α , ước lượng tin cậy cho tỉ số k được xác định từ thực nghiệm trong những điều kiện khuếch tán qua lỗ xếp không quan trọng. Ngoài ra, xác định tỉ số các giá trị k trong các điều kiện trở lực khuếch tán qua lỗ xếp đáng kể và không đáng kể sẽ cho giá trị α .

Ví dụ 10.1: *Tìm cơ chế kiểm soát vận tốc.*

Tốc độ phản ứng phân hủy A trên một chất xúc tác cụ thể được đo thực nghiệm với các thông số sau:

Hạt xúc tác hình cầu:

$$d_h = 2,4 \text{ mm hay } L = R/3 = 0,4 \text{ mm} = 4 \times 10^{-4} \text{ m chất xúc tác}$$

$$D_e = 5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h.m chất xúc tác (hệ số khuếch tán hiệu dụng)}$$

$$k_e = 0,4 \text{ kcal/h.K.m chất xúc tác (hệ số dẫn nhiệt hiệu dụng)}$$

Pha khí:

$$h = 40 \text{ kcal/h.K.m}^2 \text{ chất xúc tác (hệ số truyền nhiệt)}$$

$$h_k = 300 \text{ m}^3/\text{h.m}^2 \text{ chất xúc tác (hệ số truyền khối)}$$

Phản ứng: $\Delta H_r = -40 \text{ kcal/mol A (phát nhiệt)}$

$$C_{A_k} = 20 \text{ mol/m}^3 (1 \text{at, } 336^\circ\text{C})$$

$$-r_{A,bk}^* = 10^5 \text{ mol/h.m}^3 \text{ chất xúc tác}$$

a) Trở lực khuếch tán qua lớp phim có ảnh hưởng lên vận tốc không?

b) Thí nghiệm này có phải đã thực hiện ở chế độ trở lực qua lỗ xốp?

c) Sai biệt nhiệt độ xảy ra qua lớp phim hay bên trong hạt?

Giải: a) *Trở lực khuếch tán qua lớp phim*

$$\frac{\text{Vận tốc biểu kiến}}{\text{Vận tốc nếu lớp phim kiểm soát}} = \frac{k_{bk} \cdot V_{\text{hạt}}}{k_k \cdot S_{\text{ng}}} = \frac{\left(\frac{-r_{A,bk}^*}{C_{A_k}} \right) \left(\frac{\pi d_h^3}{6} \right)}{k_k (\pi d_h^2)} = \frac{(-r_{A,bk}^*)}{C_{A_k} k_k} \cdot \frac{d_h}{6} = \frac{1}{150}$$

Vận tốc biểu kiến thấp hơn nhiều tốc độ truyền khối do lớp phim kiểm soát. Do đó trở lực qua lớp phim không ảnh hưởng lên vận tốc phản ứng.

b) *Khuếch tán qua lỗ xốp*

Theo phương trình (10.43a) và (10.43b) cho khuếch tán qua lỗ xốp

$$\frac{(-r_A^*)_{bk} L^2}{D_e C_{A_k}} = \frac{(10^5 \text{ mol/h.m}^3 \text{ chất xúc tác}) (4 \times 10^{-4} \text{ m chất xúc tác})^2}{(5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h.m chất xúc tác}) (20 \text{ mol/m}^3)} = 16$$

Đại lượng này lớn hơn một do đó khuếch tán qua lỗ xốp ảnh hưởng và làm chậm tốc độ phản ứng.

c) Quá trình không đẳng nhiệt: Theo (10.24) và (10.25)

$$\begin{aligned}\Delta T_{\text{hạt,max}} &= \frac{D_e(C_{A_k} - 0)(-\Delta H_r)}{k_e} \\ &= \frac{(5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{h.m chất xúc tác})(20 \text{ mol/m}^3)(40 \text{ kcal/mol})}{(0,4 \text{ kcal/h.K.m chất xúc tác})} = 0,1^\circ\text{C}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta T_{\text{phim,max}} &= \frac{L(-r_A'')_{bk} \cdot (-\Delta H_r)}{h} \\ &= \frac{(4 \times 10^{-4} \text{ m})(10^5 \text{ mol/h.m}^3)(40 \text{ kcal/mol})}{(40 \text{ kcal/h.m}^2 \cdot \text{K})} = 40^\circ\text{C}\end{aligned}$$

Kết quả trên cho thấy nhiệt độ hạt gần như đồng nhất nhưng nóng hơn lưu chất chung quanh.

Ví dụ 10.2: Phương trình vận tốc từ bình phản ứng vi phân.

Cho phản ứng xúc tác $A \rightarrow 4R$ được thực hiện ở 3,2 at và 117°C trong bình phản ứng ống chứa 0,01 kg chất xúc tác với nhập liệu có lưu lượng 20l/h A nguyên chất chưa phản ứng. Kết quả các thí nghiệm như sau:

Thí nghiệm	1	2	3	4
$C_{A \text{ vào}}, \text{ mol/l}$	0,100	0,080	0,060	0,040
$C_{A \text{ ra}}, \text{ mol/l}$	0,084	0,070	0,055	0,038

Xác định phương trình vận tốc cho phản ứng trên.

Giải: Vì độ biến đổi cực đại quanh nồng độ trung bình là 8% (thí nghiệm 1) nên có thể xem đây là bình phản ứng vi phân và dùng (10.34) để xác định phương trình vận tốc.

Nồng độ ban đầu cho A ở 3,2 at và 117°C là:

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{3,2 \text{ at}}{(0,082 \text{ l.at/mol.K})(390 \text{ K})} = 0,1 \text{ mol/l}$$

và: $F_{A_0} = C_{A_0} \cdot v = (0,1 \text{ mol/l})(20 \text{ l/h}) = 2 \text{ mol/h}$

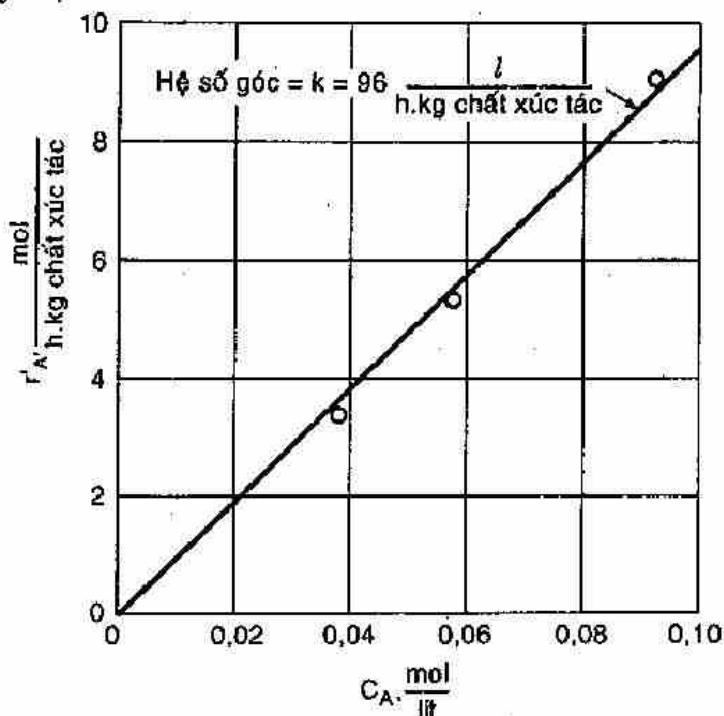
Vì khối lượng riêng thay đổi trong suốt quá trình phản ứng, nên biểu thức nồng độ và độ chuyển hóa là:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A X_A} \quad \text{hay} \quad X_A = \frac{1 - C_A/C_{A_0}}{1 + \epsilon_A (C_A/C_{A_0})}$$

Bảng 10.3: Ví dụ 10.2

$\frac{C_{A,vào}}{C_{A0}}$	$\frac{C_{A,r}}{C_{A0}}$	C_A mol/l	$X_{A,vào} = \frac{1 - \frac{C_{A,vào}}{C_{A0}}}{1 + \epsilon_A \frac{C_{A,vào}}{C_{A0}}}$	$X_{A,r} = \frac{1 - \frac{C_{A,r}}{C_{A0}}}{1 + \epsilon_A \frac{C_{A,r}}{C_{A0}}}$	$\Delta X_A = X_{A,r} - X_{A,vào}$	$-r'_A = \frac{\Delta X_A}{W/F_{A0}}$
1	0,84	0,092	$\frac{1-1}{1+3} = 0$	$\frac{1-0,84}{1+3(0,84)} = 0,0455$	0,0455	$\frac{0,0455}{0,012} = 9,1$
0,8	0,70	0,075	0,0588	0,0968	0,0380	7,6
0,6	0,55	0,0575	0,1429	0,1698	0,0269	5,4
0,4	0,38	0,039	0,2727	0,2897	0,0170	3,4

Bảng 10.3 trình bày kết quả tính toán. Vẽ $-r'_A$ theo C_A như trên hình 10.16 cho ta đường thẳng qua gốc tọa độ, cho thấy phản ứng phân hủy bậc 1.



Hình 10.16: Ví dụ 10.2

Vận tốc phản ứng biểu diễn theo mol A phản ứng/h. kg chất xúc tác được xác định từ hình 10.16 là:

$$-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = (96 \text{ l/h.kg chất xúc tác})(C_A, \text{ mol/l})$$

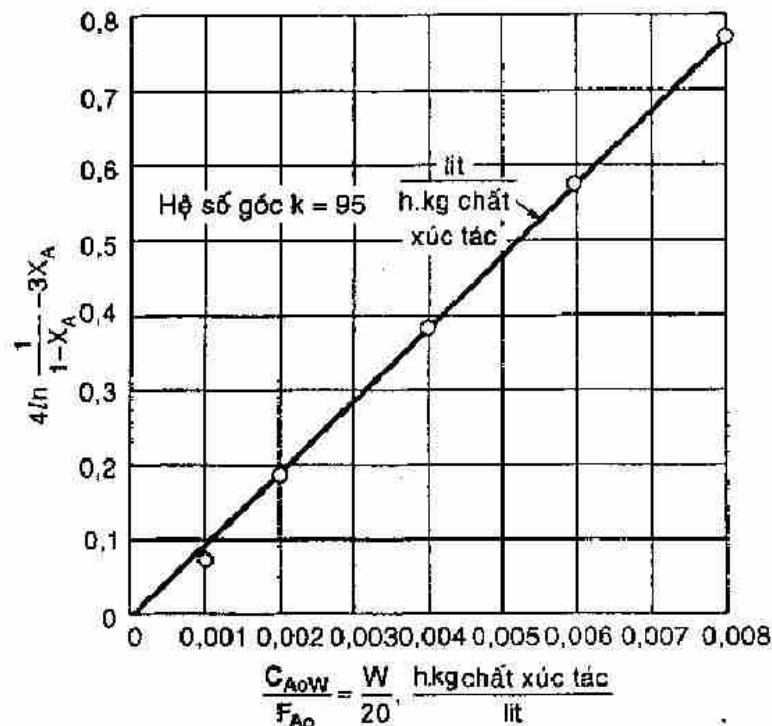
Ví dụ 10.3: Phương trình vận tốc từ bình phản ứng tích phân:

Với phản ứng xúc tác $A \rightarrow 4R$ được khảo sát trong bình phản ứng ống với khối lượng xúc tác khác nhau, nhập liệu có lưu lượng 20l/h A

nguyên chất ở 3,2 at, 117°C. Nồng độ A trong dòng ra được ghi nhận trong các thí nghiệm như sau:

Thí nghiệm	1	2	3	4	5
Khối lượng xúc tác, kg	0,020	0,040	0,080	0,120	0,160
$C_{A,ra}$, mol/l	0,074	0,060	0,044	0,035	0,029

- a) Dùng phương pháp tích phân để xác định phương trình vận tốc.
b) Lập lại câu a với phương pháp vi phân.



Hình 10.17: Ví dụ 10.3

Giải: a) Phương pháp tích phân: Từ ví dụ 10.2, trong các thí nghiệm có:

$$C_{A_0} = 0,1 \text{ mol/l}; F_{A_0} = 2 \text{ mol/h}; \varepsilon_A = 3$$

Vì nồng độ thay đổi đáng kể trong các thí nghiệm nên bình phản ứng thí nghiệm được xem như bình phản ứng tích phân.

Đầu tiên thử với phản ứng bậc 1, nếu không khớp với số liệu thực nghiệm ta sẽ thử với phương trình vận tốc đơn giản khác. Phương trình cho bình ống

$$\frac{W, \text{ kg chất xúc tác}}{F_{A_0}, \text{ mol/h}} = \int_{X_A=0}^{X_A=0,35} \frac{dX_A, \text{ mol A phản ứng/mol A nhập liệu}}{-r'_A, \text{ mol A phản ứng/h.kg chất xúc tác}}$$

Với phản ứng bậc 1:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A} = \frac{1}{kC_{A_0}} \int_0^{X_A} \frac{1+\epsilon_A X_A}{1-X_A} dX_A$$

$$\frac{kC_{A_0} W}{F_{A_0}} = (1+\epsilon_A) \ln \frac{1}{1-X_A} - \epsilon_A X_A$$

thay các giá trị đã biết vào:

$$(4 \ln \frac{1}{1-X_A} - 3X_A) = k \left(\frac{W}{20} \right)$$

Vẽ hai nhóm số trong ngoặc với hằng số tỉ lệ k , (H.10.17). Như vậy kết luận là phương trình vận tốc bậc 1 phù hợp với số liệu thực nghiệm. Với k xác định từ hình 10.17, phương trình vận tốc là:

$$-r'_A = (95 \text{ l/h.kg chất xúc tác})(C_A, \text{mol/l})$$

Bảng 10.4: Ví dụ 10.3

$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}}{1 + \epsilon_A \frac{C_A}{C_{A_0}}}$	$4 \ln \frac{1}{1-X_A}$	$3X_A$	$4 \ln \frac{1}{1-X_A} - 3X_A$	W, kg	$W/20$
0,0808	0,3372	0,2424	0,0748	0,02	0,001
0,1429	0,6160	0,4287	0,1873	0,04	0,002
0,2415	1,1080	0,7245	0,3835	0,08	0,004
0,3170	1,5268	0,9510	0,5758	0,12	0,006
0,3790	1,9080	1,1370	0,7710	0,16	0,008

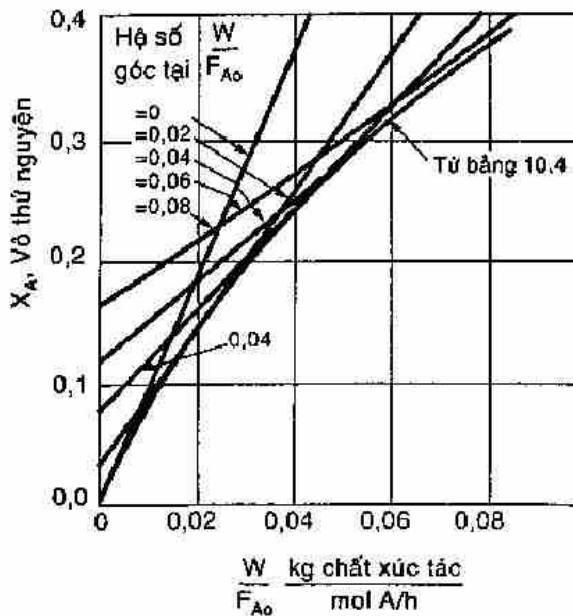
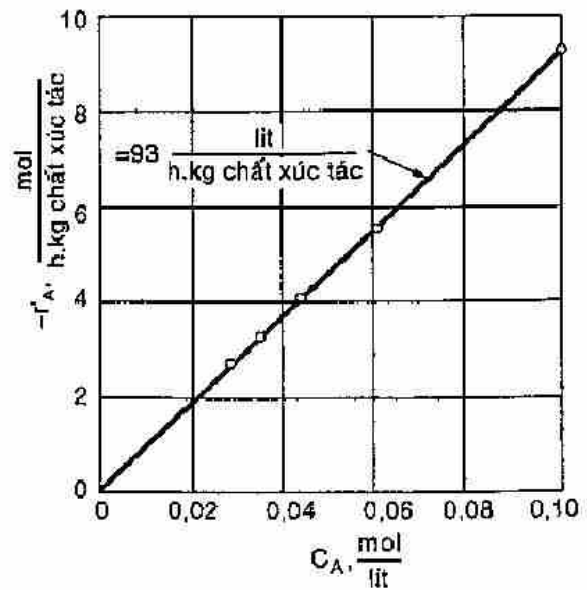
b) Phương pháp vi phân

Phương trình 10.35 cho thấy tốc độ phản ứng được cho bởi hệ số góc của đường cong X_A theo W/F_{A_0} . Bảng 10.5 cho hệ số góc đo được trên hình 10.18 ở những nồng độ C_A khác nhau. Quan hệ tuyến tính giữa $-r_A$ và C_A trên hình 10.19 cho ta phương trình vận tốc:

$$-r'_A = (93 \text{ l/h.kg chất xúc tác})(C_A, \text{mol/l})$$

Bảng 10.5: Kết quả tính phương pháp vi phân trong ví dụ 10.3

W	$\frac{W}{F_{A_0}}$	$\frac{C_{A,ra}}{C_{A_0}}$	$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}}{1 + \varepsilon_A \frac{C_A}{C_{A_0}}}$	$-r'_A = \frac{dX_A}{d(\frac{W}{F_{A_0}})}$ (từ hình 10.18)
0	0	1	0	$\frac{0,4}{0,043} = 9,3$
0,02	0,01	0,74	0,0808	—
0,04	0,02	0,60	0,1429	5,62
0,08	0,04	0,44	0,2415	4,13
0,12	0,06	0,35	0,317	3,34
0,16	0,08	0,29	0,378	2,715

**Hình 10.18:** Ví dụ 10.3**Hình 10.19:** Ví dụ 10.3
Phương pháp vi phân

Ví dụ 10.4: Khối lượng chất xúc tác (cỡ bình) suy ra từ phương trình vận tốc.

Xét phản ứng xúc tác như trong ví dụ 10.2. Dùng phương trình vận tốc đã xác định được tính khối lượng chất xúc tác cần cho thiết bị phản ứng dạng cột chêm (giả sử tuân theo mô hình ống đầy) để chuyển hóa 35%A thành R với dòng nhập liệu là 2000 mol/h A nguyên chất ở 3,2 at, 117°C.

Giải: Áp dụng phương trình bình ống, phản ứng bậc 1:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r'_A} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A} = \frac{1}{kC_{A_0}} \int_0^{X_A} \frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A} dX_A$$

Tích phân được:

$$W = \frac{F_{A_0}}{kC_{A_0}} \left[(1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A \right]$$

Thay các giá trị đã biết từ ví dụ 10.2 vào biểu thức cho kết quả là:

$$W = \frac{2000 \text{ mol A/h}}{(96 \text{ l/h.kg chất xúc tác})(0.1 \text{ mol A/l})} \left(4 \ln \frac{1}{0.65} - 1.05 \right) = 140 \text{ kg chất xúc tác}$$

Ví dụ 10.5: Xác định khối lượng chất xúc tác từ số liệu vận tốc nồng độ.

Với phản ứng của ví dụ 10.2 giả sử có số liệu vận tốc nồng độ như sau:

C_A , mol/l	0,039	0,0575	0,075	0,092
$-r'_A$, molA/h kg chất xúc tác	3,4	5,4	7,6	9,1

Từ số liệu trên, không dùng phương trình vận tốc, xác định khối lượng chất xúc tác cho thiết bị phản ứng loại cột chêm để phản ứng 2000 mol/hA nguyên chất ở 117°C ($C_{A_0} = 0,1 \text{ mol/l}$, $\varepsilon_A = 3$) để độ chuyển hóa của A đạt 35%

Giải: Tích phân bằng đồ thị phương trình cho bình ống

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{0.35} \frac{dX_A}{-r'_A}$$

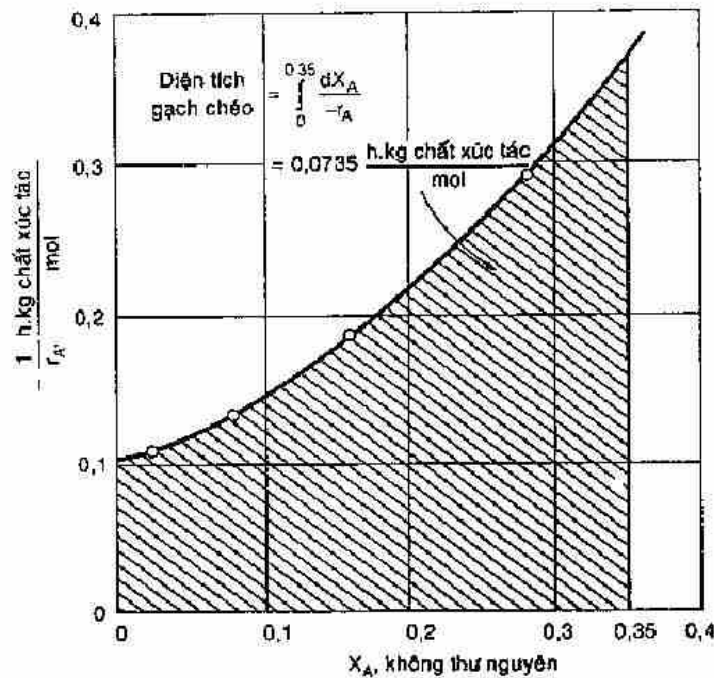
Số liệu để vẽ được trình bày trên bảng 10.6, kết quả cho:

$$\int_0^{0.35} \frac{dX_A}{-r'_A} = 0,0735$$

Bảng 10.6

$-r'_A$ (đã cho)	$\frac{1}{-r'_A}$	C_A	$X_A = \frac{1 - C_A/0.1}{1 + 3C_A/0.1}$
3,4	0,2940	0,0390	0,2812
5,4	0,1860	0,0575	0,1563
7,6	0,1316	0,0750	0,0778
9,1	0,1100	0,0920	0,0228

Vậy $W = (200 \text{ molA/h})(0,0735 \text{ h.kg chất xúc tác/mol}) = 147 \text{ kg chất xúc tác}$.



Hình 10.20: Tích phân bằng đồ thị cho ví dụ 10.5

10.6 ÁP DỤNG VÀO THIẾT KẾ

Tác chất khí có thể được cho tiếp xúc với chất xúc tác rắn theo nhiều cách và mỗi cách có những thuận lợi và bất lợi riêng. Hình 10.22 minh họa một số mô hình tiếp xúc pha khí - rắn. Các thiết bị phản ứng này có thể chia ra làm hai loại chính: tầng cố định (H.10.21a,b,c) và tầng lưu hóa (H.10.21d,e,f). Loại thiết bị tầng chuyển động (H.10.21g) là trường hợp trung gian của hai loại trên.

Hình 10.21a là thiết bị phản ứng tầng cố định.

Hình 10.21b là dạng thiết bị sử dụng để khắc phục sự quá nhiệt cục bộ bằng cách tăng diện tích bề mặt truyền nhiệt để làm nguội.

Hình 10.21c cho thấy các quá trình làm nguội trung gian để kiểm soát nhiệt độ tốt hơn. Chú ý ở đoạn đầu tiên phản ứng xảy ra nhanh nhất, độ chuyển hóa được giữ thấp bằng cách đặt ít chất xúc tác hơn các đoạn khác. Các đoạn này được lắp cùng với bộ phận trao đổi nhiệt trong cùng một thiết bị hay để rời từng thiết bị ở ngoài.

Hình 10.21d cho thấy thiết bị phản ứng tầng lưu hóa với chất xúc tác ổn định không cần tái sinh. Các ống của thiết bị trao đổi nhiệt được đặt trong tầng để làm nguội hoặc đun nóng và kiểm soát nhiệt độ.

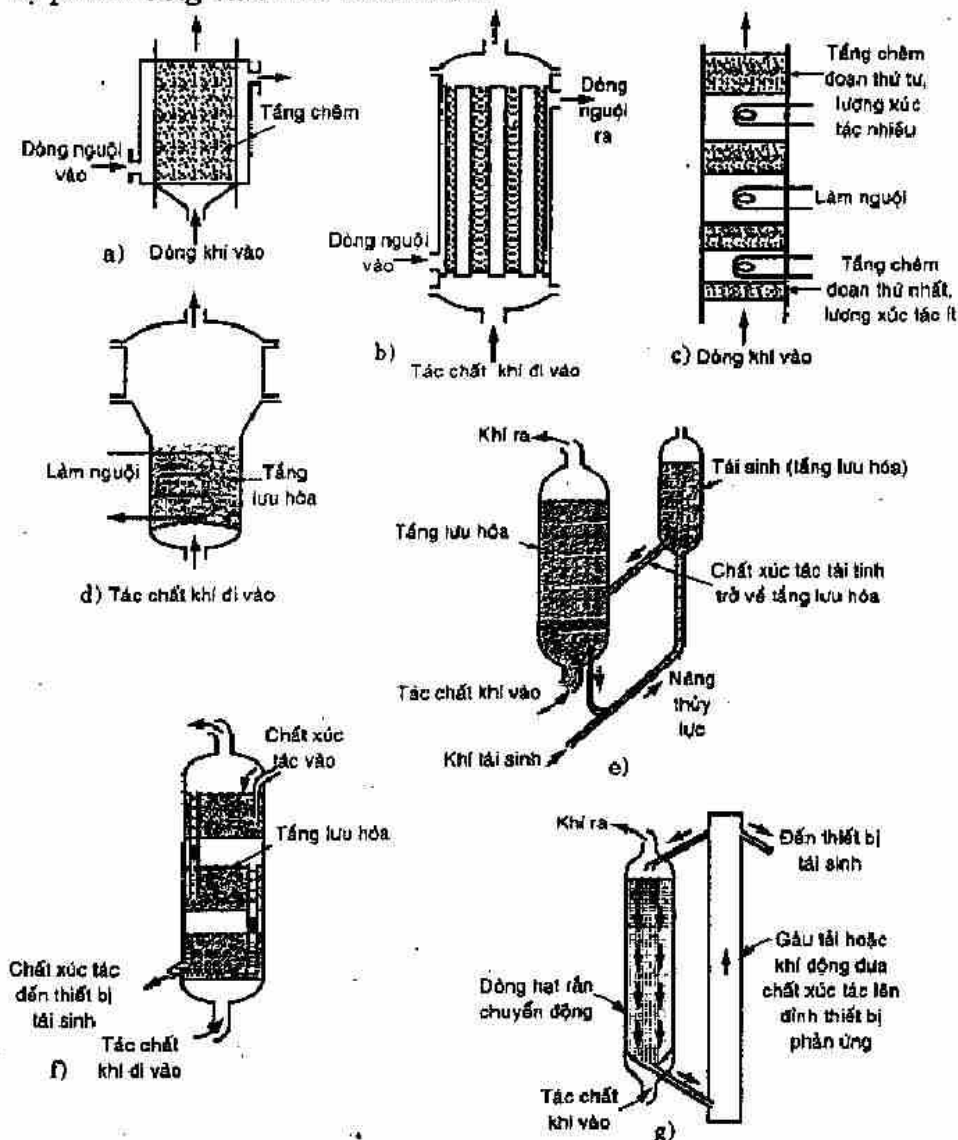
Hình 10.21e cho thấy loại thiết bị với chất xúc tác bị mất hoạt tính và phải được lấy ra để tái sinh liên tục.

Hình 10.21f cho thấy thiết bị phản ứng nghịch chiều ba đoạn nhằm khắc phục nhược điểm của tầng lưu hóa là tiếp xúc pha kém.

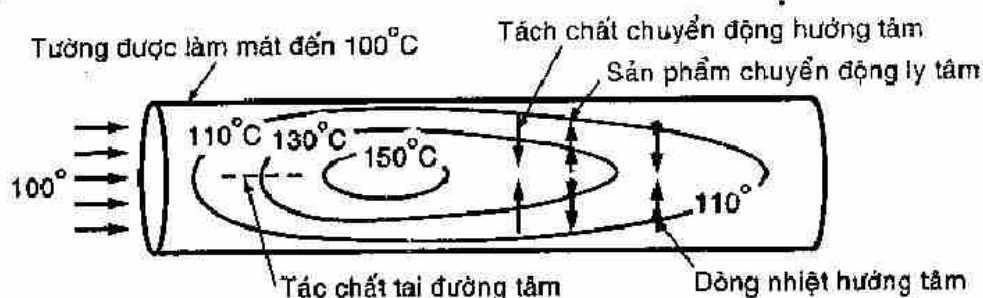
Hình 10.21g cho thấy thiết bị phản ứng tầng chuyển động dạng ống cho pha khí trong tầng cố định và bất lợi là hạt to, có cùng ưu điểm về hiệu suất sử dụng chất xúc tác của tầng lưu hóa.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng lên thiết kế tối ưu thiết bị phản ứng xúc tác và bản thiết kế tốt nhất là sử dụng hai loại thiết bị khác nhau mắc nối tiếp. Ví dụ với độ chuyển hóa cao và phản ứng phát nhiệt nhiều ta có thể sử dụng tầng lưu hóa và sau đó là tầng cố định.

Tóm lại hai khó khăn chính khi thiết kế thiết bị phản ứng xúc tác là đặc trưng không đẳng nhiệt của tầng cố định và tính không lý tưởng chuyển động dòng khí trong tầng lưu hóa. Sau đây là một số thiết bị phản ứng xúc tác tiêu biểu.



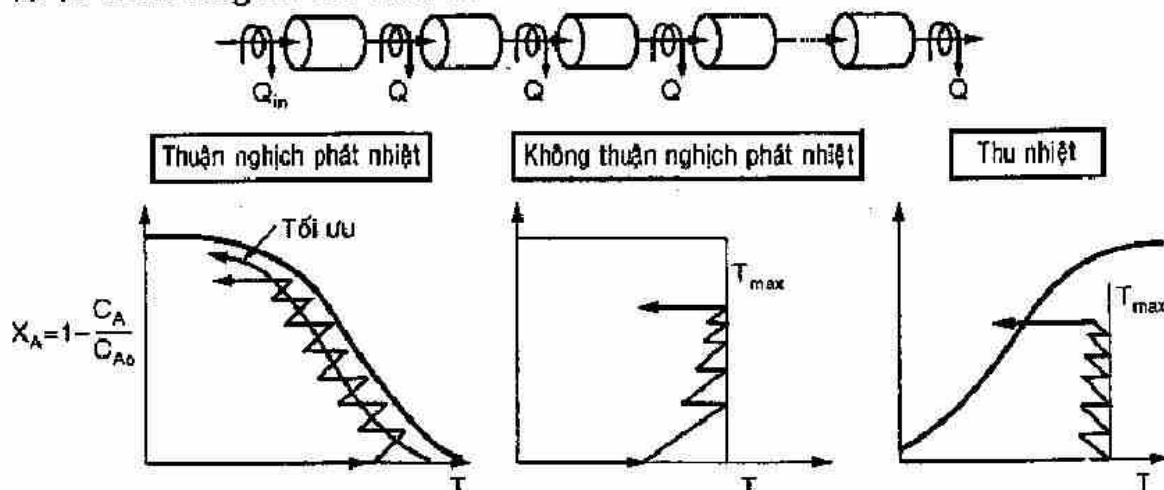
Hình 10.21: Các loại thiết bị phản ứng xúc tác rắn



Hình 10.22: Trường nhiệt độ trong thiết bị phản ứng tầng cố định cho phản ứng phát nhiệt

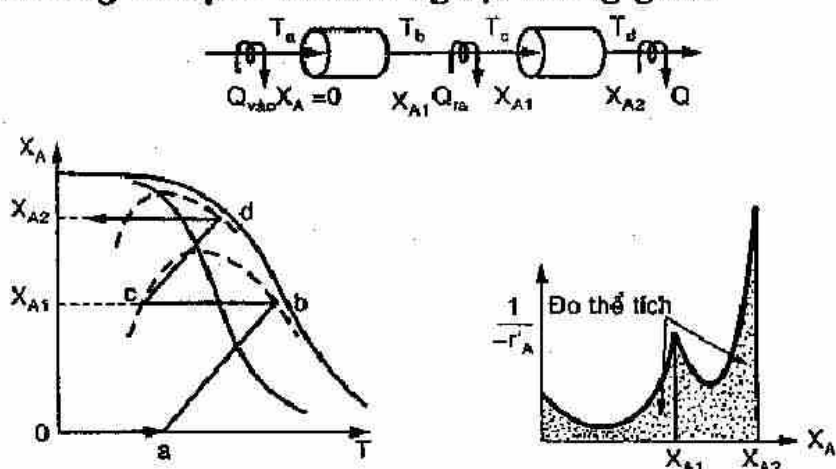
1- Thiết bị phản ứng tầng cố định đoạn nhiệt

Nếu quá trình trao đổi nhiệt và dòng chuyển động của pha khí thích hợp thì việc tính toán, thiết kế sẽ đơn giản và quá trình thực tế sẽ diễn ra gần với tính toán.



Hình 10.23: Tầng cố định nhiều đoạn đạt gần đến khoảng nhiệt độ tối ưu

2- Các tầng cố định có làm nguội trung gian



Hình 10.24: Tầng cố định hai đoạn ở điều kiện tối ưu

Theo Chương 5 quá trình phản ứng nên xảy ra theo khoảng biến thiên nhiệt độ tối ưu. Với nhiều đoạn quá trình phản ứng xảy ra gần đạt đến điều này như hình 10.24.

Với số đoạn đã xác định trước tối ưu hóa quá trình phản ứng là *tối thiểu hóa lượng chất xúc tác cần dùng*. Sau đây là trình tự tính toán cho quá trình hai đoạn với phản ứng thuận nghịch phát nhiệt. Phương pháp được trình bày trên hình 10.25. Trên hình này ta tối thiểu hóa diện tích bên dưới đường cong $1/(-r'_A)$ theo X_A . Để tìm điều kiện tối ưu, cần xác định trước ba biến số: nhiệt độ đầu vào T_a , lượng chất xúc tác sử dụng cho đoạn thứ nhất (điểm b dọc theo đường đoạn nhiệt), lượng nhiệt làm nguội trung gian (đặc điểm c dọc theo đường bc). Nếu ba đoạn sẽ là 5 biến số.

1- Chọn T_a .

2- Di chuyển dọc theo đường đoạn nhiệt cho đến khi thỏa điều kiện:

$$\int_{vào}^{ra} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{-r'_A} \right) dX_A = 0 \quad (10.58)$$

sẽ được điểm b trên hình 10.25 và xác định được lượng chất xúc tác cần và nhiệt độ ra cho đoạn một. Một cách khác là dò dẫm, thường với hai hoặc ba lần thử từ các điều kiện tốc độ thấp sẽ được kết quả gần điểm tối ưu.

3- Làm nguội đến điểm C có cùng vận tốc phản ứng với điểm b

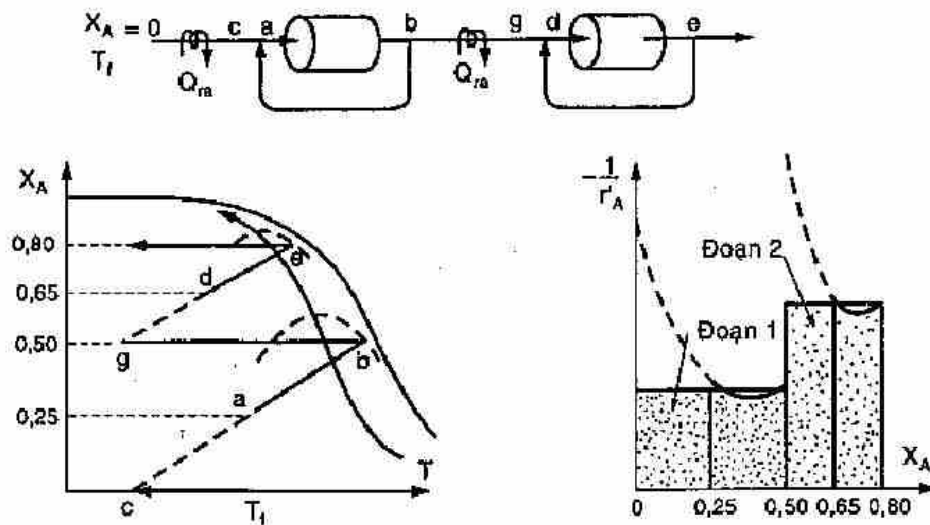
$$(r'_A)_{\text{rời khỏi bình phản ứng}} = (r'_A)_{\text{vào bình phản ứng kế tiếp}} \quad (10.59)$$

4- Di chuyển dọc theo đường đoạn nhiệt cho đến khi thỏa (10.58) cho điểm d.

5a- Nếu d đạt được theo yêu cầu ban đầu của độ chuyển hóa thì T_a chọn ban đầu là đúng. Như vậy quá trình làm nguội trung gian và phân bố chất xúc tác giữa các đoạn (cho bởi diện tích bên dưới đường cong $1/(-r'_A)$ theo X_A thỏa điều kiện cực tiểu hóa thể tích chất xúc tác.

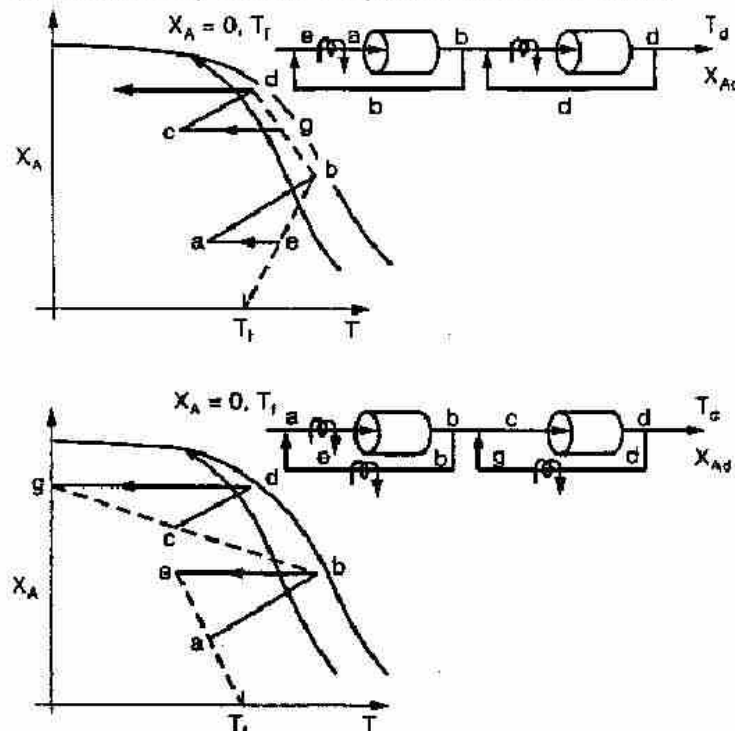
5b- Nếu điểm d không đạt được độ chuyển hóa yêu cầu, chọn lại T_a . Thường sau ba lần thử sẽ đạt gần điểm tối ưu.

3- Tăng nhiều đoạn cố định có hoàn lưu



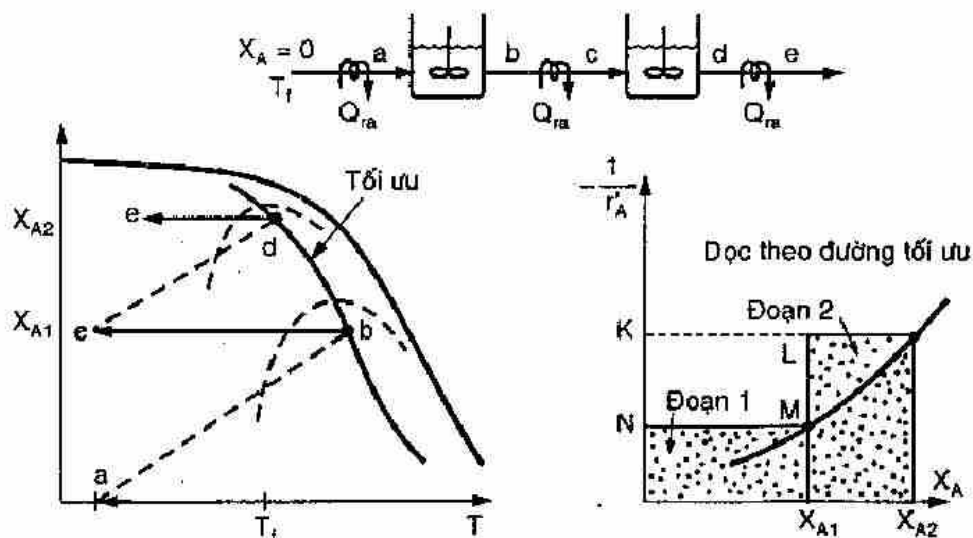
Hình 10.25: Thiết bị phản ứng hai tầng cố định tối ưu có hoàn lưu.
Đường biểu diễn với $R = 1$

Hình 10.25 trình bày quá trình hai đoạn với tỉ số hoàn lưu $R = 1$ và nhiệt độ nhập liệu T_f . Trong các quá trình có hoàn lưu, thiết bị trao đổi nhiệt có thể đặt ở một số vị trí mà không ảnh hưởng đến hoạt động của bình phản ứng. Vị trí tốt nhất là vị trí thuận lợi cho việc khởi động và giá trị hệ số truyền nhiệt cao hơn.



Hình 10.26: Thiết bị trao đổi nhiệt được đặt ở vị trí khác so với hình 10.25

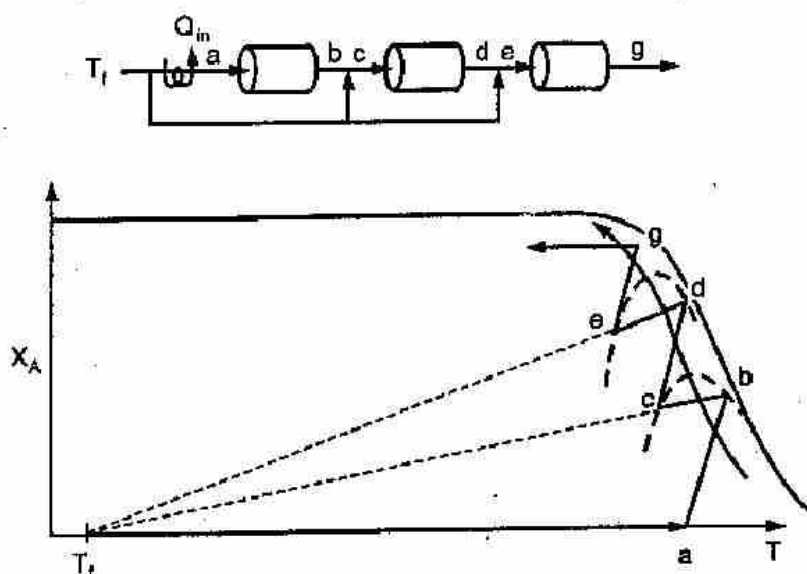
4- Bình khuấy trộn nối tiếp



Hình 10.27: Hai bình khuấy mức nối tiếp hoạt động ở điều kiện tối ưu

Tăng cố định với dòng hoàn lưu khá lớn sẽ đạt đến mô hình khuấy trộn. Như hình 10.27, các bình phản ứng hoạt động theo khoảng nhiệt độ tối ưu, sự phân phối chất xúc tác giữa các đoạn tốt nhất là cực đại hóa diện tích các hình chữ nhật, tức là cực đại hóa diện tích KLMN sẽ cực tiểu hóa diện tích các hình chữ nhật có chấm.

5- Làm nguội nhanh



Hình 10.28: Làm nguội nhanh (không dùng bộ phận trao đổi nhiệt)

Để thay các bộ phận làm nguội trung gian ta có thể đưa nhập liệu nguội vào trực tiếp đoạn thứ hai và các đoạn kế tiếp của hệ thống phản ứng. Hệ thống được trình bày trên hình 10.28. Trong trường hợp này thể tích của các bình phản ứng được tính theo đường cong $1/(-r'_A)$ theo X_A sẽ phức tạp hơn vì nhập liệu vào mỗi đoạn là khác nhau. Ngoài ra ta có thể làm nguội bằng lưu chất trợ. Điều này làm ảnh hưởng đến cả hai đường cong $1/(-r'_A)$ theo X_A và T theo X_A .

6- Lựa chọn mô hình tiếp xúc

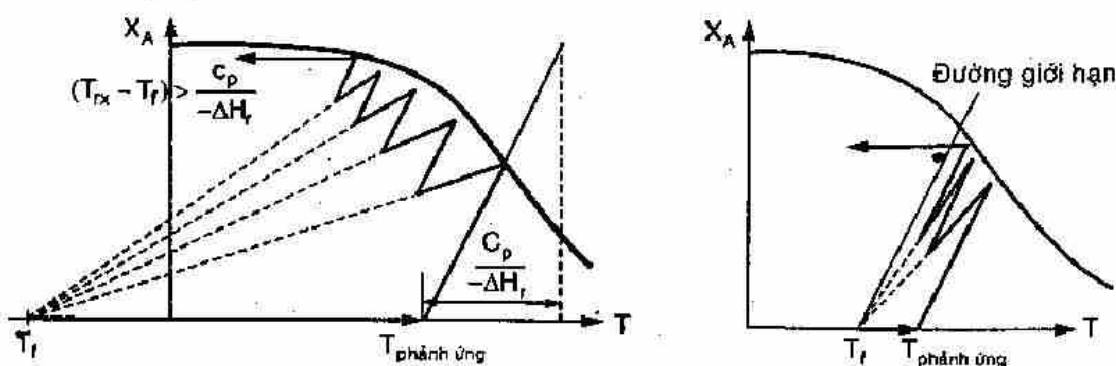
1- Với phản ứng thu nhiệt vận tốc luôn luôn giảm theo độ chuyển hóa, dùng bình ống không có hoàn lưu. Với phản ứng phát nhiệt, hệ số góc đường đoạn nhiệt quyết định mô hình tiếp xúc nào là tốt nhất.

Sau đây là xét cho phản ứng phát nhiệt

2- Làm nguội nhanh bằng cách thêm nhập liệu nguội là phương pháp ít tốn kém nhất. Tuy nhiên phương pháp này chỉ thực tế khi nhiệt độ nhập liệu thấp hơn nhiều nhiệt độ phản ứng và nhiệt độ không thay đổi nhiều trong khi xảy ra phản ứng, tức là:

$$T_{\text{phản ứng}} - T_f > \frac{C_p}{-\Delta H_r}$$

Hình 10.29 minh họa hai trường hợp thực tế và không thực tế khi làm nguội nhanh.



Hình 10.29: Hai trường hợp nên và không nên sử dụng làm nguội nhanh

3- Phản ứng phát nhiệt nếu hệ số góc đường đoạn nhiệt thấp (nhiệt độ tăng nhiều trong khi phản ứng) không nên dùng chế độ nhiệt độ thấp vì vận tốc rất thấp. Như vậy dùng tỉ lệ hoàn lưu cao sẽ đạt đến dòng khuấy trộn. Mặt khác, nếu hệ số góc lớn (nhiệt độ tăng

ít trong khi phản ứng) vận tốc giảm theo độ chuyển hóa và nên sử dụng bình ống. Cụ thể, tác chất khí nguyên chất có hệ số góc đường đoạn nhiệt nhỏ; với dòng khí loãng hoặc chất lỏng hệ số góc lớn. Ví dụ, xét tác chất có $C_p = 10 \text{ cal/mol}$ và $\Delta H_r = -30000 \text{ cal/mol}$.

với dòng nhập liệu là tác chất nguyên chất:

$$\text{hệ số góc} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{10}{30000} = \frac{1}{3000}$$

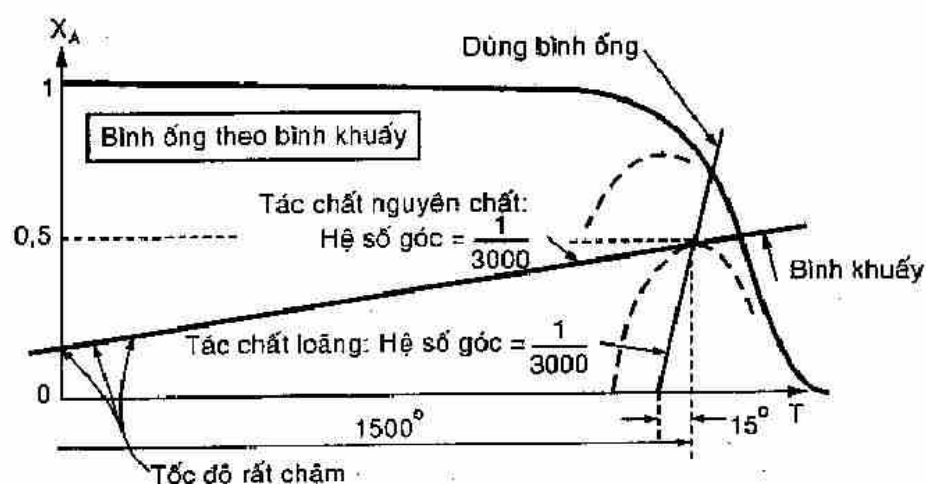
với dòng nhập liệu có 1% tác chất:

$$\text{hệ số góc} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{1000}{30000} = \frac{1}{30}$$

với dung dịch lỏng 1M:

$$\text{hệ số góc} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{1000}{30000} = \frac{1}{30}$$

Các đường đoạn nhiệt cho các trường hợp này được trình bày trên hình 10.30.



Hình 10.30: Sử dụng bình khuấy hay bình ống theo độ dốc của đường đoạn nhiệt

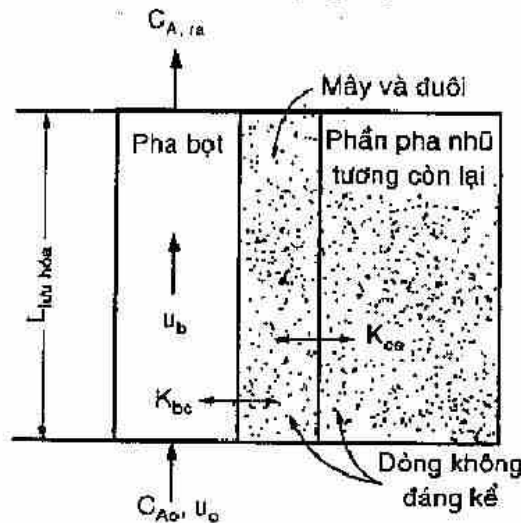
4- Với phản ứng phát nhiệt trong bình phản ứng nhiều đoạn, các điều trên được tóm tắt như sau:

- * Nhập liệu nguyên chất dùng hoàn lưu cao đạt dòng khuấy trộn.
- * Dòng khí loãng (hay chất lỏng) dùng bình ống và nhiệt độ nhập liệu không cần cao.

* Dòng khí loãng (hay dung dịch) nhiệt độ nhập liệu bằng nhiệt độ phản ứng sau đó làm nguội nhanh.

7- Thiết bị phản ứng tầng lưu hóa

Với hệ phản ứng bất kỳ, nếu ta có phương trình động học phản ứng và mô hình tiếp xúc pha trong thiết bị thì có thể thiết lập phương trình mô tả đặc trưng hoạt động của thiết bị đó. Với thiết bị phản ứng tầng lưu hóa mô hình khí động học là mô hình tầng sỏi bọt.



Hình 10.31: Mô hình tầng lưu hóa với dòng khí sỏi bọt

Giả sử lưu lượng dòng khí lớn nên có thể xem như dòng khí trong pha nhũ tương và bọt là không đáng kể. Mô hình tính được trình bày trên hình 10.31.

Phản ứng xúc tác bậc 1 với $\varepsilon_A = 0$ hay

$$-r_A'' = -\frac{1}{V_{tln}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = kC_A \quad (10.58)$$

và khi xảy ra phản ứng phân hủy A trong bọt khí đang nổi lên

$$\text{Phân hủy trong bọt khí} = (\text{phản ứng trong bọt}) + (\text{truyền đến lớp mây}) \quad (10.59a)$$

$$\text{Truyền đến lớp mây} = (\text{phản ứng trong lớp mây}) + (\text{truyền đến lớp nhũ tương}) \quad (10.59b)$$

$$(\text{Truyền đến lớp nhũ tương}) = (\text{phản ứng trong lớp nhũ tương}) \quad (10.59c)$$

Các biểu thức trên được biểu diễn là:

$$-r_{A,b} = -\frac{1}{V_{bọt}} \frac{dN_A}{dt} = \gamma_b k C_{A_b} + K_{bc}(C_{A_b} - C_{A_c}) \quad (10.60a)$$

$$K_{bc}(C_{A_b} - C_{A_c}) = \gamma_c k C_{A_c} + K_{ce}(C_{A_c} - C_{A_e}) \quad (10.60b)$$

$$K_{ce}(C_{A_c} - C_{A_e}) = \gamma_e k C_{A_e} \quad (10.60c)$$

Trong đó, theo định nghĩa

$$\gamma_b = \frac{\text{thể tích chất rắn phản tác trong bột}}{\text{thể tích bột}} \quad (10.61a)$$

$$\gamma_c = \frac{\text{thể tích chất rắn trong lớp mây}}{\text{thể tích bột}} \quad (10.61b)$$

$$\gamma_e = \frac{\text{thể tích chất rắn trong lớp nhũ tương}}{\text{thể tích bột}} \quad (10.61c)$$

Thực nghiệm cho thấy $\gamma_b \approx 0,001 \sim 0,01$ và $\alpha = 0,25 \sim 1,0$ (10.62)

Ngoài ra, với tầng lưu hóa ta có:

$$\gamma_c = (1 - \varepsilon_{mf}) \left[\frac{3u_{mf}/\varepsilon_{mf}}{u_{br} - u_{mf}/\varepsilon_{mf}} + \alpha \right] \quad (10.63)$$

và:
$$\gamma_e = \frac{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta)}{\delta} - (\gamma_c + \gamma_b) \quad (10.64)$$

Khử tất cả các nồng độ trung gian trong (10.60) được:

$$-r_{A,b} = \left[\gamma_b k + \frac{1}{\frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c k + 1/\left(\frac{1}{K_{ce}} + \frac{1}{\gamma_e k}\right)}} \right] C_A \quad (10.65)$$

Lấy tích phân cho dòng khí chuyển động theo mô hình ống qua tầng:

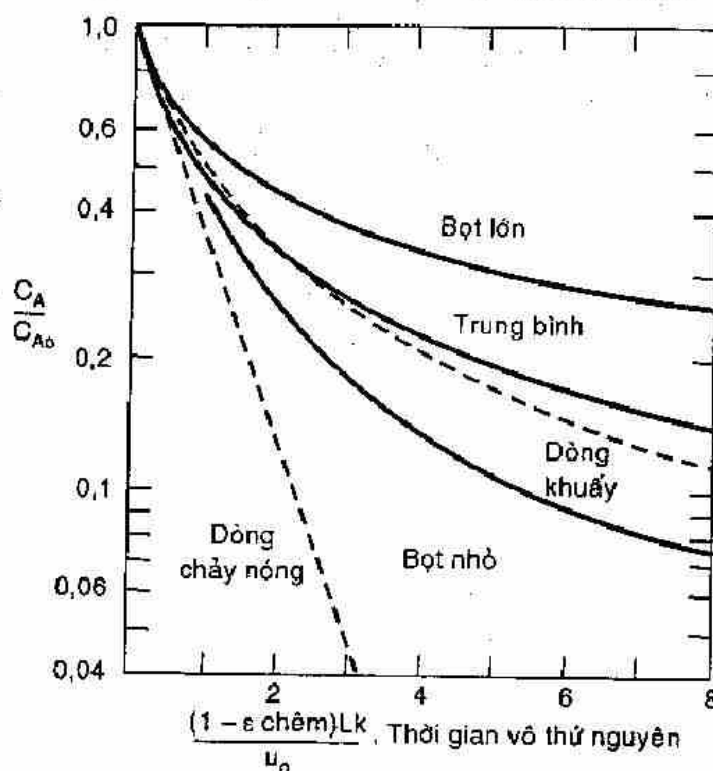
$$\ln \frac{C_{A_e}}{C_A} = \left[\gamma_b k + \frac{1}{\frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c k + 1/\left(\frac{1}{K_{ce}} + \frac{1}{\gamma_e k}\right)}} \right] \frac{L \text{ lưu hóa}}{u_b} \quad (10.66)$$

trong đó:
$$\frac{L \text{ lưu hóa}}{u_b} = \left(\frac{1 - \varepsilon_{chém}}{1 - \varepsilon_{mf}} \right) \frac{L_{chém}}{u_{br}} \quad (10.67)$$

trong đó năm số hạng trong ngoặc vuông biểu diễn trở lực truyền khối và phản ứng phức tạp xảy ra song song và nối tiếp.

Với phản ứng xảy ra rất nhanh (giá trị k lớn) rất ít A đến được lớp nhũ tương và hai số hạng đầu trong ngoặc vuông chiếm ưu thế. Nếu phản ứng chậm các số hạng sau sẽ chiếm ưu thế.

Vì kích thước bọt khí là đại lượng chi phối các số hạng vận tốc ngoại trừ k nên hoạt động của tầng lưu hóa biểu diễn theo d_b như hình 10.32. Với d_b lớn hơn hoạt động của tầng sẽ kém do bọt khí chảy tắt nhiều và giảm đáng kể dưới dòng khuấy trộn.



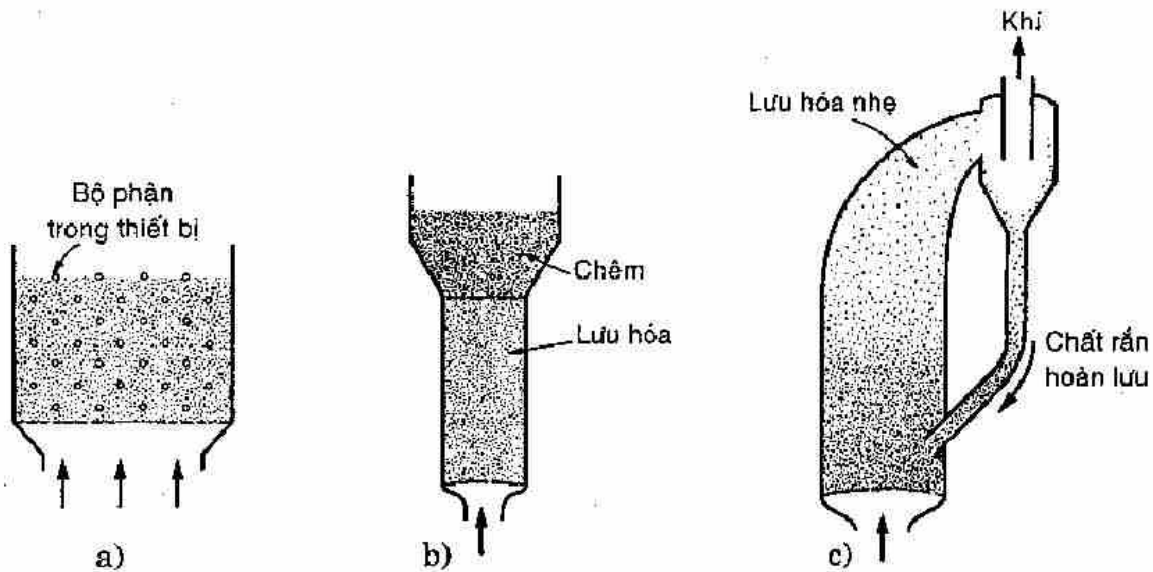
Hình 10.32: Hoạt động của tầng lưu hóa là hàm số theo kích thước bọt biểu diễn theo phương trình (10.66)

Ngoài ra khi tầng sôi hoạt động trên qui mô thương mại sẽ liên quan đến lưu lượng khí lớn, và đường kính tầng, vận tốc khí cũng lớn. Cả hai yếu tố này làm cho tầng tạo nhiều bọt khí với bọt khí lớn với những ảnh hưởng xấu của nó. Do đó trong thiết kế cần tránh hiện tượng này bằng cách:

1- Gắn thêm các bộ phận vào tầng để hạn chế tạo bọt và chia nhỏ bọt.

2- Sử dụng tầng chêm - lưu hóa trong đó pha khí đầu tiên đi qua tầng lưu hóa sau đó đến tầng chêm. Trong trường hợp này độ chuyển hóa của pha khí đạt cao.

3- Sử dụng vận tốc khí cao để tạo nên lớp nhũ tương loãng, không có bọt khí, dòng chảy tắt không nhiều. Nếu vận tốc khí cao hơn, thiết kế phù hợp dòng khí sẽ tác động như dòng chảy ống.



Hình 10.33: Sơ đồ để tránh dòng chảy tắt trong tầng có bọt khí lớn: a) Kích thước bọt bị hạn chế trong không gian giữa các bộ phận trong tầng; b) Tầng chêm cho độ chuyển hóa cao; c) Lưu hóa loăng.

Ví dụ 10.6: Độ chuyển hóa trong tầng lưu hóa.

Một thiết bị phản ứng tầng chêm thí nghiệm ($L_m = 10 \text{ cm}$ và $u_o = 2 \text{ cm/s}$), độ chuyển hóa đạt 97% cho phản ứng $A \rightarrow R$.

a) Xác định độ chuyển hóa cho tầng lưu hóa qui mô pilot ($L_m = 100 \text{ cm}$ và $u_o = 20 \text{ cm/s}$) trong đó kích thước bọt khoảng 8 cm ?

b) Độ chuyển hóa trong tầng chêm ở điều kiện này?

Số liệu: Thực nghiệm: $u_{mf} = 3,2 \text{ cm/s}$; $\epsilon_{mf} = \epsilon_m = 0,5$

Cho biết: $D = D_e = 0,204 \text{ cm}^2/\text{s}$; $\alpha = 0,34$. Dùng chỉ số m để chỉ tầng cố định.

Giải: Giả sử bình phản ứng thí nghiệm hoạt động theo mô hình ống

$$\frac{V_S}{F_{A_0}} = \int \frac{dX_A}{-r_A} = \int \frac{dX_A}{kC_{A_0}(1-X_A)}$$

Tích phân cho:

$$-\ln(1-X_A) = \frac{kC_{A_0}V_S}{F_{A_0}} = \frac{k(1-\epsilon_m)L_m}{u_o} \quad (\text{A})$$

từ đó xác định hằng số vận tốc phản ứng:

$$k = \frac{u_o}{L_m(1-\epsilon_m)} \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = \frac{2 \text{ cm/s}}{(10 \text{ cm})(1-0,5)} \ln \frac{100}{3} = 1,4 \text{ s}^{-1}$$

a) *Tầng lưu hóa*: Phương trình đặc trưng hoạt động tầng lưu hóa được cho bởi (10.65) và (10.66). Các đại lượng được xác định theo các biểu thức chương 6.

$$u_{br} = 0,711(980 \times 8)^{1/2} = 63 \text{ cm/s}; \quad u_b = 20 - 3,2 + 63 = 79,8 \text{ cm/s}$$

$$\delta = \frac{20 - 3,2}{79,8} = 0,2105; \quad K_{bc} = 4,5 \times \left(\frac{3,2}{8}\right) + 5,85 \left(\frac{0,204^{1/2} \times 980^{1/4}}{8^{5/4}}\right) = 2,892 \text{ s}^{-1} \quad (10.64)$$

$$K_{cc} = 6,78 \left(\frac{0,5 \times 0,204 \times 79,8}{8^3}\right)^{1/2} = 0,855 \text{ s}^{-1}$$

$$\gamma_c = (1 - 0,5) \left[\frac{3 \times 3,2 / 0,5}{63 - 3,2 / 0,5} + 0,34 \right] = 0,34$$

$$\gamma_b \ll 0,01; \quad \gamma_e = \frac{(1 - 0,5)(1 - 0,2105)}{0,2105} - (0,34 + 0) = 1,53$$

Thay các giá trị đã biết vào (10.66) và (10.67)

$$\ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = \left[-0 + \frac{1}{\frac{1}{2,892} + \frac{1}{0,34 \times 1,4 + 1 \left(\frac{1}{0,855} + \frac{1}{1,53 \times 1,4} \right)}} \right] \frac{100}{63} = 0,79 \times \frac{100}{63} = 1,253$$

hay:
$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = e^{-1,253} = 0,285$$

Độ chuyển hóa $X_{A, \text{lưu hóa}} = 71,5\%$

b) *Tầng chêm theo (A)*

$$\ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = \frac{(1,4 \text{ s}^{-1})(1 - 0,5)(100 \text{ cm})}{20 \text{ cm/s}} = 3,5$$

Vậy:
$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = e^{-3,5} = 0,03; \quad X_{A, \text{chm}} = 97\%$$

BÀI TẬP CHƯƠNG 10

10.1. Số liệu động học cho phản ứng $A \rightarrow R$ thu được trong một thiết bị phản ứng thí nghiệm loại tầng chêm với các lượng chất xúc tác khác nhau được sử dụng cho lưu lượng nhập liệu cố định $F_{A_0} = 10 \text{ kmol/h}$

W, kg chất xúc tác	1	2	3	4	5	6	7
x_A	0,12	0,20	0,27	0,33	0,37	0,41	0,44

- Tìm phương trình vận tốc tại độ chuyển hóa 40%
- Để thiết kế thiết bị phản ứng lớn với suất lượng nhập liệu $F_{A_0} = 400 \text{ kmol/h}$, tìm lượng xúc tác cần để đạt độ chuyển hóa 40%.
- Lượng xúc tác cho câu (b) là bao nhiêu nếu thiết bị phản ứng dùng dòng hoàn lưu rất lớn.

10.2. Phản ứng bậc 2 $A \rightarrow R$ được nghiên cứu trong thiết bị phản ứng với tỉ số hoàn lưu rất lớn và ghi nhận được số liệu sau đây:

Thể tích rỗng của tầng 1 lít; khối lượng chất xúc tác sử dụng 3 g.

Nhập liệu vào bình phản ứng: $C_{A_0} = 2 \text{ mol/l}$; $v_0 = 1 \text{ l/h}$.

Dòng ra khỏi bình phản ứng: $C_{A,ra} = 0,5 \text{ mol/l}$.

- Tìm hằng số vận tốc cho phản ứng trên (cho đơn vị)
- Khối lượng chất xúc tác sử dụng trong thiết bị phản ứng tầng chêm để đạt độ chuyển hóa 80% cho dòng nhập liệu có lưu lượng 1000 l/h với nồng độ $C_{A_0} = 1 \text{ mol/l}$.

c) Lập lại câu (b) với tầng chêm là một phần xúc tác và 4 phần chất rắn trơ. Thêm chất trơ để duy trì đẳng nhiệt và giảm điểm quá nhiệt cục bộ.

Giả sử điều kiện đẳng nhiệt cho toàn bộ tầng xúc tác.

10.3. Thí nghiệm động học phản ứng xúc tác rắn $A \rightarrow 3R$ được thực hiện ở 8 at, và 700°C trong thiết bị phản ứng khuấy trộn loại giỏ có thể tích 960 cm^3 và chứa 1 g chất xúc tác có đường kính $d_k = 3 \text{ mm}$. Nhập liệu là A nguyên chất được đưa vào bình với các lưu lượng khác nhau và đo áp suất riêng phần của A trong dòng ra ứng với mỗi giá trị lưu lượng.

Lưu lượng nhập liệu, l/h	100	22	4	1	0,6
$P_{A,ra}/P_{A,vào}$	0,8	0,5	0,2	0,1	0,05

Tìm phương trình vận tốc cho phản ứng trên xảy ra với chất xúc tác có kích thước đã cho.

- 10.4. Ở 700°C vận tốc phản ứng phân hủy $\text{A} \rightarrow 3\text{R}$ trên chất xúc tác rắn cho trước được biểu diễn là:

$$-r'_A = -\frac{1}{W} \cdot \frac{dN_A}{dt} = (10 \text{ l/h.g chất xúc tác}) C_A$$

Một thiết bị qui mô pilot được chế tạo có dạng ống với đường kính trong 2 cm được chêm bằng các hạt xúc tác trộn với 75% hạt trơ để duy trì điều kiện đẳng nhiệt. Với nhập liệu 400 mol/h gồm 50% A và 50 % khí trơ ở 8 at, 700°C , chiều dài thiết bị phản ứng là bao nhiêu để đạt $P_{A,ra}/P_{A,vào} = 0,111$.

Cho biết chất xúc tác và hạt trơ xốp có đường kính $d_h = 3 \text{ mm}$, khối lượng riêng của hạt $\rho_s = 2 \text{ g/cm}^3$. Độ rỗng của tầng bằng 50 %.

- 10.5. Cho phản ứng pha khí xúc tác rắn như sau: $\text{A} \rightarrow \text{R}$; $-r_A = kC_A^2$

Thiết bị phản ứng dạng ống pilot được chêm với 2 lít chất xúc tác có nhập liệu $2 \text{ m}^3/\text{h}$ tác chất A nguyên chất ở 300°C , 20 at độ chuyển hóa đạt 65%. Tìm thể tích thiết bị phản ứng để phản ứng $100 \text{ m}^3/\text{h}$ nhập liệu khí ở 40 at, 300°C chứa 60% A và 40% khí trơ để đạt độ chuyển hóa của A là 85%.

- 10.6. Vận tốc phản ứng trong điều kiện không có trở lực khuếch tán qua lỗ xốp cho phản ứng pha khí bậc 1 như sau:

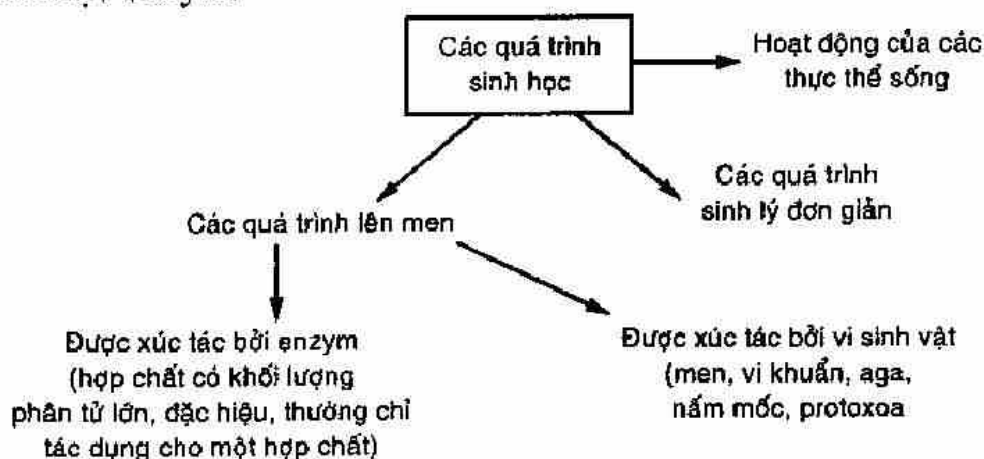
$$-r_A^m = 10^{-6} \text{ mol/s.cm}^3 \text{ chất xúc tác}$$

với: $C_A = 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ở 1 at, 400°C

Xác định cỡ hạt xúc tác sử dụng ($D_e = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) để đảm bảo trở lực khuếch tán qua lỗ xốp không làm giảm tốc độ phản ứng.

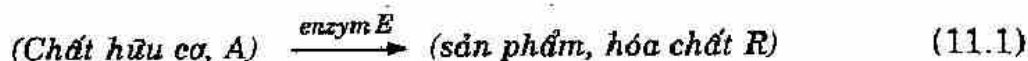
PHẢN ỨNG SINH HỌC

Từ quá trình đơn giản đến phức tạp nhất, các quá trình sinh học có thể được phân loại thành các quá trình lên men, các quá trình sinh lý đơn giản, và các hoạt động của các thực thể sống. Quá trình lên men có thể được chia thành hai nhóm: các quá trình lên men được thúc đẩy và phát triển bởi các vi sinh vật hoặc vi khuẩn (men, vi khuẩn, aga, nấm mốc và protozoa) và các quá trình lên men được xúc tiến bằng enzyme (là các hóa chất do vi sinh vật tạo ra). Nói chung các phản ứng lên men là các phản ứng trong đó các nguyên liệu hữu cơ được biến đổi thành sản phẩm do tác động của các vi khuẩn hoặc enzyme.

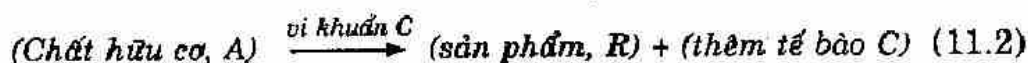


Hình 11.1: Phân loại các quá trình sinh học

Lên men enzym có thể biểu diễn bằng phương trình sau:



Lên men vi sinh có thể biểu diễn theo phương trình



Điểm khác biệt chủ yếu giữa hai loại lên men là trong quá trình lên men enzym, tác nhân xúc tác là enzym không tự tái tạo, nhưng tác dụng như một hóa chất thông thường, trong khi lên men bằng vi sinh vật, tác nhân xúc tác là vi sinh vật có thể tự tái tạo được. Tuy nhiên, trong quá trình tự tái tạo, các tế bào tạo ra các enzym riêng.

11.1 QUÁ TRÌNH LÊN MEN ENZYM

11.1.1 Phương trình động học Michaelis - Menten (M-M)

Trong môi trường thuận lợi, với enzym phù hợp để xúc tác, chất hữu cơ A sẽ phản ứng để tạo thành R. Biểu thức đơn giản biểu diễn tính chất đặc trưng này như sau.

$$-r_A = r_R = k \frac{C_{E_0} C_A}{C_M + C_A} \quad (11.3)$$

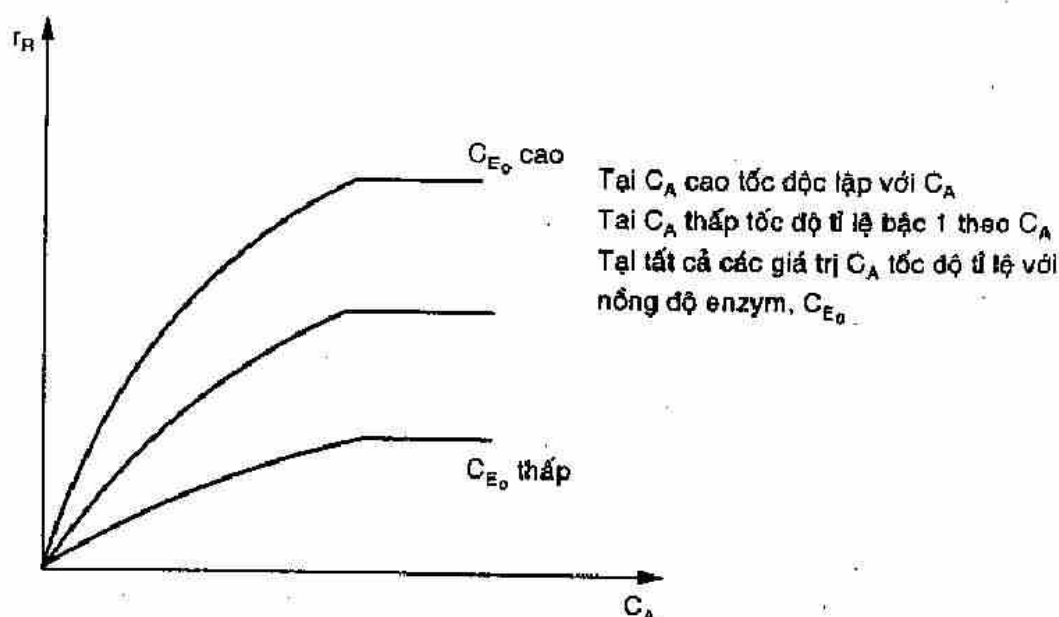
trong đó: C_{E_0} - nồng độ enzym tổng cộng

C_M - hằng số được gọi là hằng số Michaelis.

Tại C_A cao: tốc độ độc lập với C_A

Tại C_A thấp: tốc độ tỉ lệ bậc 1 theo C_A

Tại tất cả các giá trị C_A : tốc độ tỉ lệ với nồng độ enzym, C_{E_0}



Hình 11.2: Đường biểu diễn vận tốc - nồng độ cho các phản ứng xúc tác enzym

Trong quá trình tìm kiếm một cơ chế đơn giản nhất để giải thích những quan sát và dạng phương trình vận tốc trên, Michaelis và Menten (1913) đã đi đến một cơ chế phản ứng sơ đẳng gồm hai giai đoạn



và $C_{E_0} = C_E + C_X$

với: C_E - nồng độ enzym tự do; C_X - nồng độ enzym gắn vào tác chất.

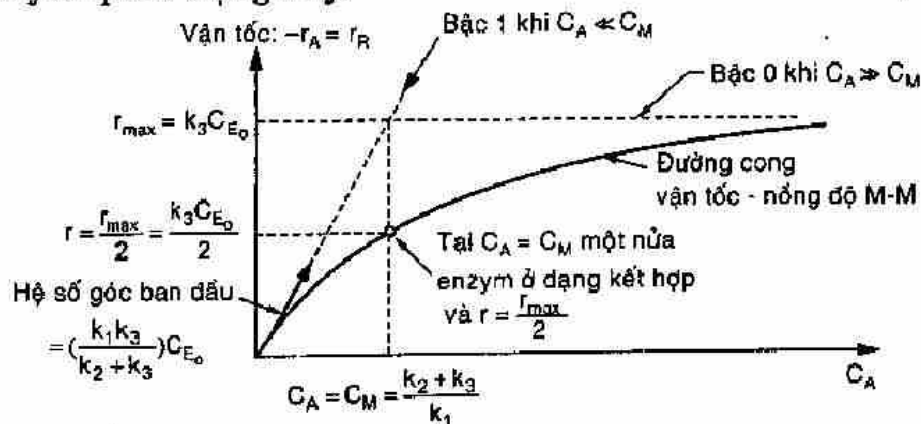
Một số trường hợp đặc biệt của phương trình Michaelis. Menten

* Khi $C_A = C_M$, một nửa nồng độ enzym ở dạng tự do, một nửa ở dạng kết hợp

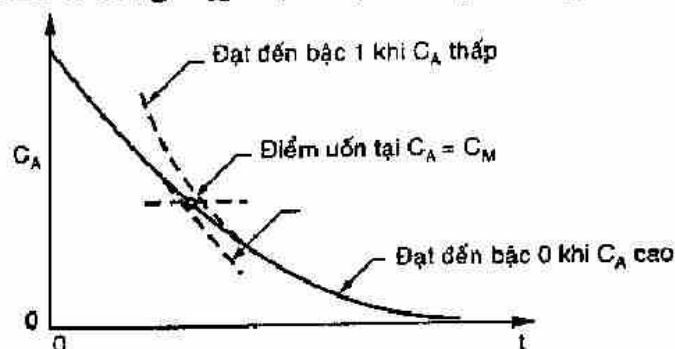
* Khi $C_A \gg C_M$, hầu hết enzym kết hợp dưới dạng phức chất X

* Khi $C_A \ll C_M$, hầu hết enzym ở dạng tự do.

Hình 11.3 biểu diễn phương trình Michaelis - Menten. Dưới đây là phương pháp xác định hai hằng số vận tốc của phương trình lên men enzym quan trọng này.



Hình 11.3: Các trường hợp đặc biệt của phương trình M-M (11.3)



Hình 11.4: Đường biểu diễn nồng độ - thời gian của phương trình M-M

1- Bình lên men gián đoạn hay bình lên men dạng ống

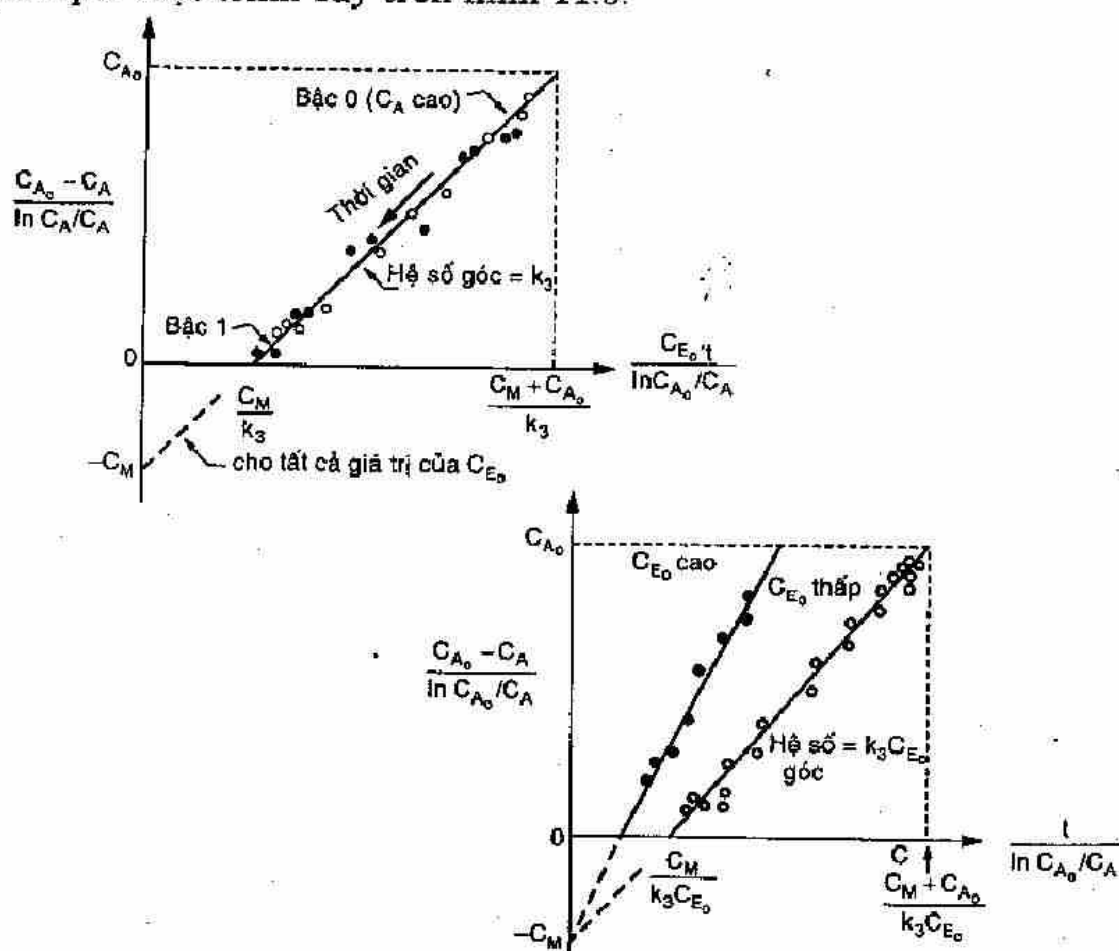
Lấy tích phân phương trình (3), ta được

$$\underbrace{C_M \ln \frac{C_{A_0}}{C_A}}_{\text{bậc một}} + \underbrace{(C_{A_0} - C_A)}_{\text{bậc 0}} = k_3 C_{E_0} t \quad (11.5)$$

Đường biểu diễn nồng độ - thời gian được trình bày trên hình 11.4. Tuy nhiên phương trình này không thể vẽ trực tiếp để xác định các giá trị của hằng số k_3 và C_M . Tuy nhiên (11.5) có thể được biến đổi ra dạng sau đây để có thể vẽ được để xác định các giá trị của hằng số vận tốc.

$$\frac{C_{A_0} - C_A}{\ln \frac{C_{A_0}}{C_A}} = -C_M + k_3 C_{E_0} \cdot \frac{t}{\ln \frac{C_{A_0}}{C_A}} \quad (11.6)$$

kết quả được trình bày trên hình 11.5.



Hình 11.5: Đồ thị xác định phương trình M-M từ số liệu bình phản ứng gián đoạn

2- Bình khuấy trộn ổn định

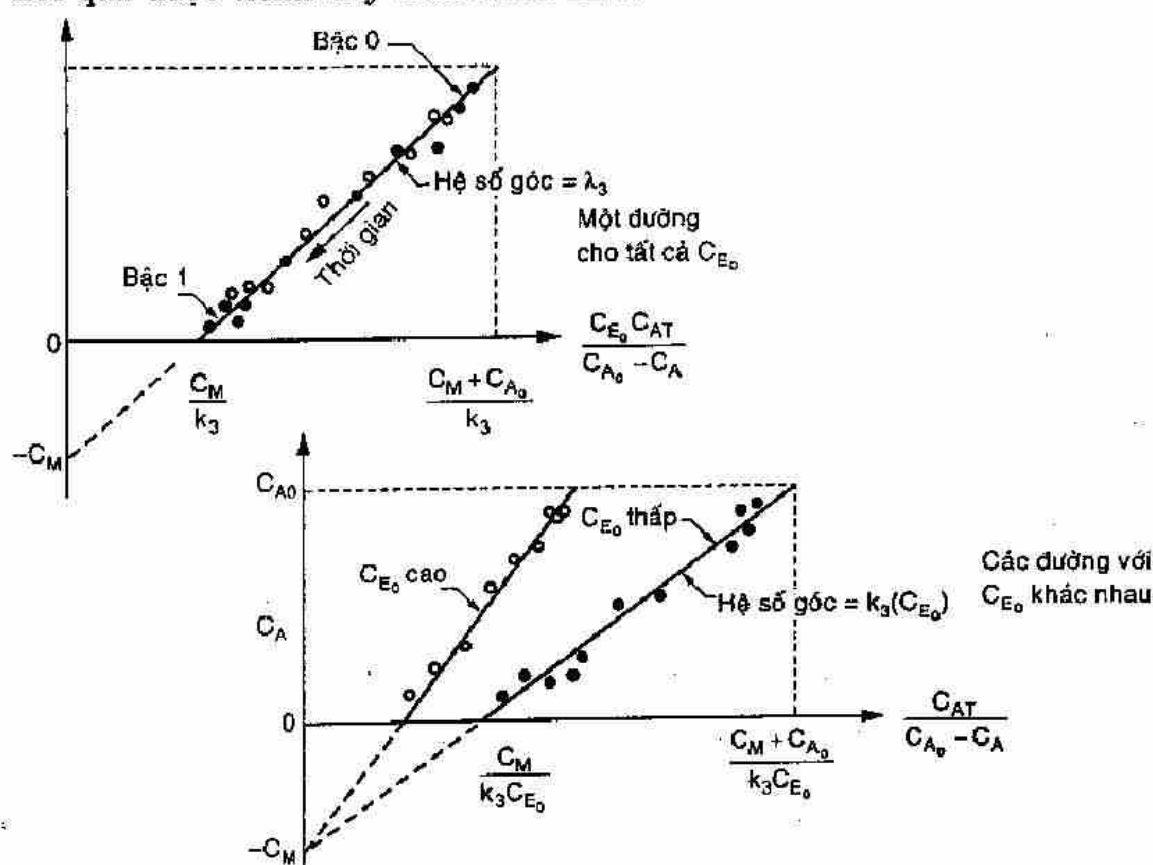
Thay phương trình Michaelis - Menten vào phương trình thiết kế cho bình khuấy ổn định, ta được

$$\tau = \frac{C_{A_0} - C_A}{(-r_A)} = \frac{(C_{A_0} - C_A)(C_M + C_A)}{k_3 C_{E_0} C_A}$$

hay
$$k_3 C_{E_0} \tau = \frac{(C_{A_0} - C_A)(C_M + C_A)}{C_A} \quad (11.7)$$

hay
$$C_A = -C_M + k_3 \left(\frac{C_{E_0} C_A \tau}{C_{A_0} - C_A} \right) \quad (11.8)$$

kết quả được trình bày trên hình 11.6.



Hình 11.6: Đồ thị xác định phương trình M-M từ số liệu từ bình phản ứng khuấy trộn hoạt động liên tục

3- Những phương pháp khác để xác định k và C_M

Phương pháp gồm những bước sau:

- Xác định $C_{A_{ra}}$ theo τ từ các số liệu thực nghiệm thu được với một trong ba thiết bị phản ứng lý tưởng bất kỳ: bình khuấy trộn

hoạt động gián đoạn, liên tục hoặc bình ống.

- Sau đó tính $-r_A$ tại các giá trị C_A khác nhau, hoặc trực tiếp từ số liệu của bình khuấy trộn liên tục ($-r_A = (C_{A_0} - C_{A_{ra}})/\tau$) hoặc xác định hệ số góc cho số liệu từ bình ống hoặc bình khuấy gián đoạn.

- Vẽ C_A theo $(-r_A)$ bằng một trong hai cách sau:

$(-r_A)$ theo $(-r_A)/C_A$ đồ thị Eadie

$1/(-r_A)$ theo $1/C_A$ đồ thị Lineweaver

- Rút ra C_M và k từ các đồ thị trên.

11.1.2 Ức chế bằng chất ngoại lai - tranh chấp và không tranh chấp

Khi có sự hiện diện của chất B làm chậm phản ứng cơ chất - enzym của A thành R, B được gọi là chất ức chế. Có các loại tác động ức chế khác nhau, mô hình đơn giản nhất được gọi là ức chế cạnh tranh và ức chế không cạnh tranh

- Ức chế cạnh tranh khi A và B tác động cùng phía trên enzym, hay là những hợp chất mà cấu trúc không gian tương tự với cấu trúc của những cơ chất và có khả năng chiếm chỗ của cơ chất trong quá trình phản ứng enzym.

- Ức chế không tranh chấp khi B tác động ở phía khác trên enzym và làm ngưng tác động A, kết quả là tốc độ tối đa của phản ứng giảm đi.

Ý nghĩa dược học là nghiên cứu các enzym và chất ức chế là một trong các phương pháp chính để xác định hiệu quả của các loại thuốc đang có và trong việc phát triển ra các loại thuốc mới. Thành tựu này đã thay đổi toàn bộ hướng nghiên cứu của ngành dược trong những năm gần đây.

Hướng nghiên cứu hiện nay là

- Nghiên cứu bệnh tật về khía cạnh sinh hóa, sau đó
 - Tổng hợp hóa chất để khóa các hoạt động của các enzym quyết định.
- Sau đây là các biểu thức động học cho hai loại ức chế này.

1- Động học của ức chế cạnh tranh

Cơ chế sau đây biểu diễn động học của quá trình khi A và B cạnh tranh trên cùng một enzym



chú ý là B chỉ kết hợp với enzym tự do

chứng minh được phương trình vận tốc sau (chương 2).

$$r_R = \frac{k_3 C_{E_0} C_A}{C_M + C_A + N C_{B_0} C_M} = \frac{k_3 C_{E_0} C_A}{C_M (1 + N C_{B_0}) + C_A} \quad (11.11)$$

trong đó $C_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$, mol/m³; $N = \frac{k_4}{k_3}$, m³/mol

So sánh với các hệ không có ức chế (11.3) ta thấy rằng C_M được thay thế bằng $C_M(1 + N C_{B_0})$.

2- Động học của ức chế không cạnh tranh

Ở đây A và B tác động lên hai phía khác nhau của enzym làm giảm tốc độ phản ứng của A



Chú ý rằng B tác động lên enzym bất chấp A đã gắn lên enzym hay không. Phương trình vận tốc tổng quát là:

$$r_R = \frac{k_3 C_{E_0} C_A}{C_N + C_A + N C_{B_0} C_M + L C_A C_{B_0}} = \frac{\frac{k_3}{(1 + L C_{B_0})} C_{E_0} C_A}{C_M \left(\frac{1 + N C_{B_0}}{1 + L C_{B_0}} \right) + C_A} \quad (11.15)$$

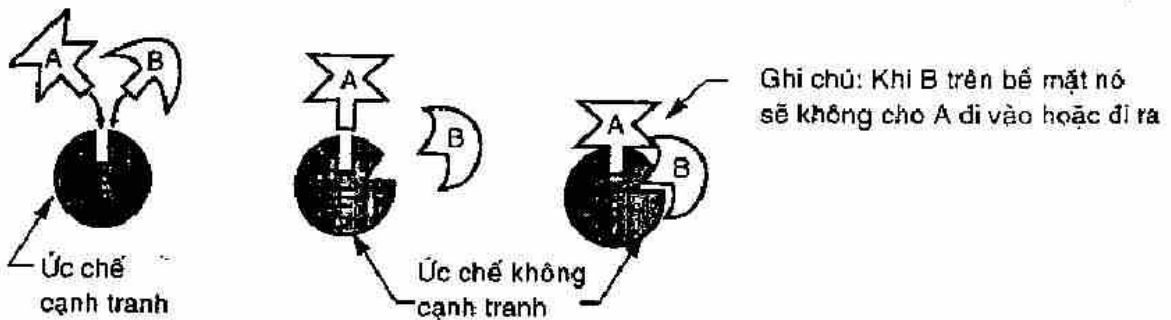
với $C_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$; $N = \frac{k_4}{k_5}$; $L = \frac{k_6}{k_7}$

So sánh với phản ứng không ức chế, ta thấy

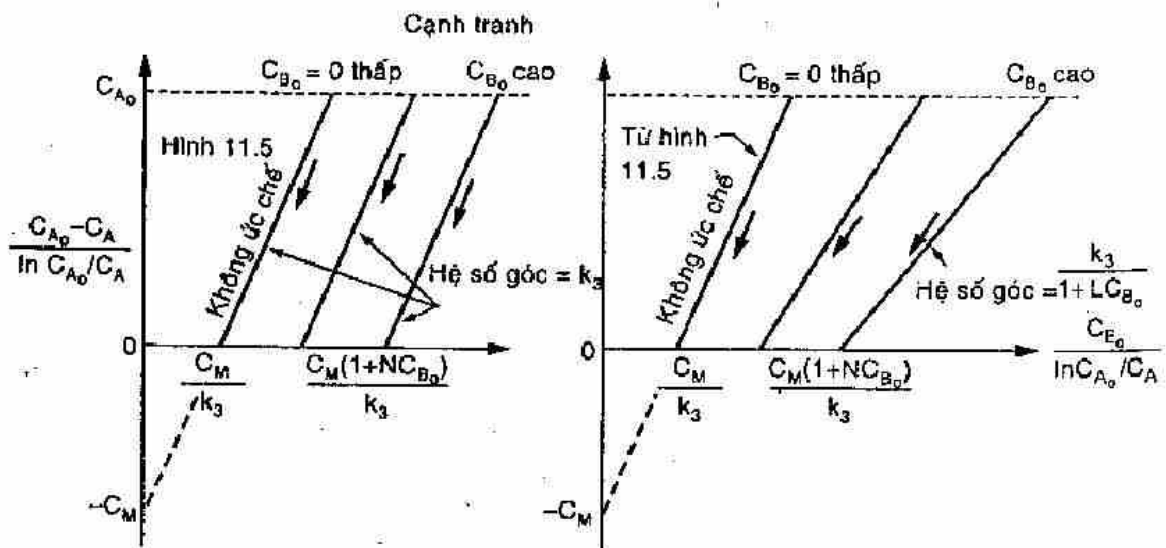
- Thay k_3 bằng $\frac{k_3}{1+LC_{B_0}}$
- Thay C_M bằng $C_M \left(\frac{1+NC_{B_0}}{1+LC_{B_0}} \right)$

3- Thực nghiệm

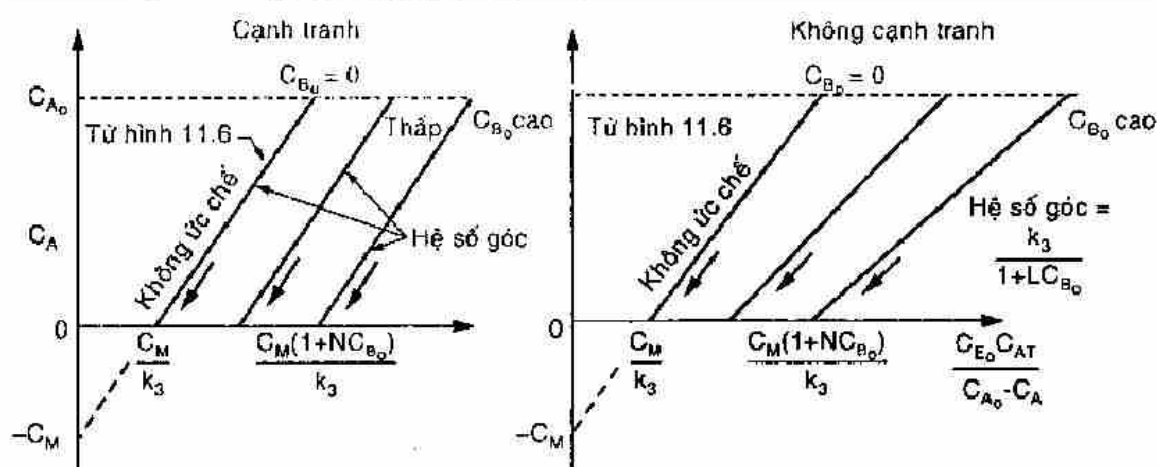
Với các thí nghiệm từ một trong ba bình phản ứng khuấy trộn gián đoạn, liên tục, bình ống ta thu được số liệu C theo t và vẽ được đồ thị hình 11.5 và hình 11.6 cho các hệ thống ức chế, với các hệ ức chế, các đồ thị này được hiệu chỉnh như trên hình 11.7 và 11.8.



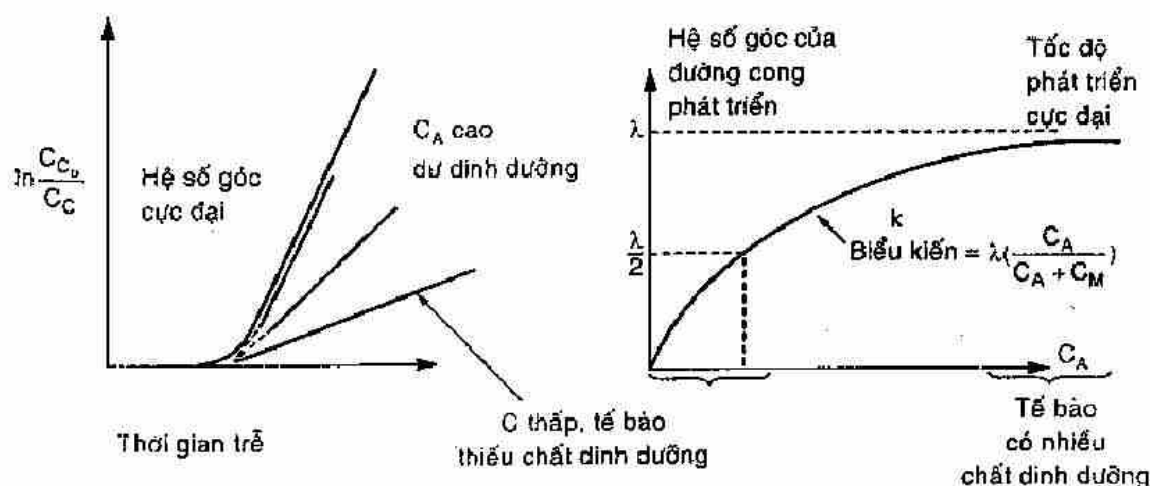
Hình 11.7: Minh họa hoạt động của hai loại ức chế



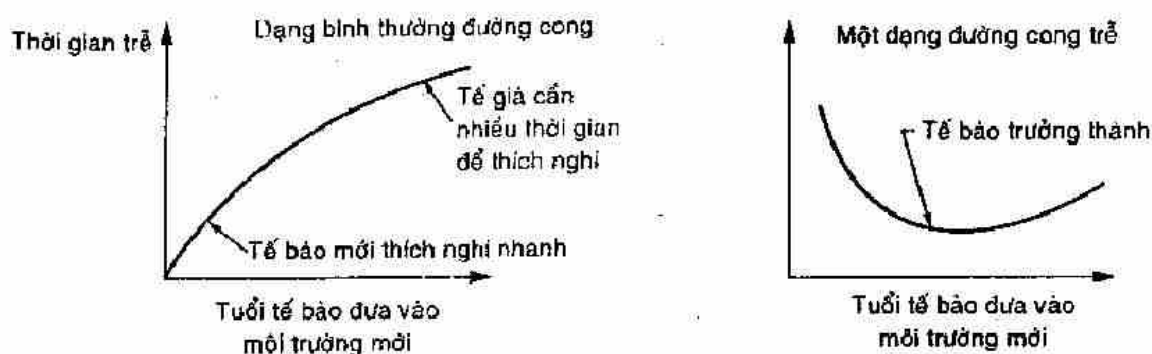
Hình 11.8: Ảnh hưởng của chất ức chế lên số liệu từ bình phản ứng gián đoạn và bình ống



Hình 11.9: Ảnh hưởng của chất ức chế lên số liệu của bình phản ứng khuấy trộn liên tục



Hình.11.10: Sự phát triển tế bào trong môi trường thuận lợi đồng nhất



Hình 11.11: Thời gian trễ phụ thuộc vào tuổi tế bào

Qua các biểu thức trên cho thấy phương trình Michaelis - Menten là dạng đơn giản nhất để biểu diễn các phản ứng xúc tác enzym. Phương trình này sau đó được hiệu chỉnh và mở rộng theo nhiều cách. Phương pháp tương tự cũng được thực hiện với hai trường hợp ức chế.

11.2 QUÁ TRÌNH MEN BẰNG VI SINH

Quá trình lên men tự nhiên là một quá trình phức tạp với thực phẩm và tế bào phản ứng với nhau một cách hỗn độn. Ở đây ta chỉ xét đến hai trường hợp đơn giản nhất sau đây:

- Một loại vi khuẩn C tác động, thường gọi là tế bào hay vi khuẩn.

- Một loại cần thực phẩm A, được gọi là cơ chất.

Nếu thực phẩm phù hợp, vi khuẩn sẽ ăn, sinh sản và sản xuất ra chất R. Quá trình được biểu diễn như sau

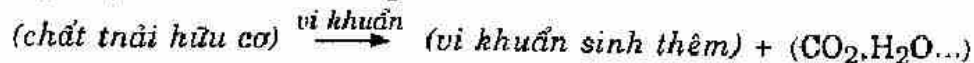


Trong một số trường hợp sự hiện diện của sản phẩm R ức chế hoạt động của vi khuẩn bất kể thực phẩm còn nhiều hay không và quá trình được gọi là bị sản phẩm ức chế. Ví dụ lên men rượu nho, dấm...



Khi nồng độ rượu tăng, sự sinh sản tế bào sẽ chậm dần và khi nồng độ rượu đạt 12% các vi khuẩn ngừng hoạt động.

Xử lý bùn hoạt tính của nước thải là một ví dụ cho quá trình lên men không chịu ức chế do sản phẩm.



Đôi khi chúng ta quan tâm đến sự phân hủy của A như trong xử lý nước thải. Những trường hợp khác có thể quan tâm đến quá trình sản xuất thêm C như sản xuất protein đơn bào để làm thực phẩm và cuối cùng là những trường hợp ta cần chất thải R của vi khuẩn như trong quá trình sản xuất penicillin và các chất kháng sinh khác.

a) giai đoạn tiềm tàng: Khi các tế bào trong bình sử dụng hết nguồn thực phẩm nó sẽ ngừng sinh sản, hoạt động enzym của chúng cũng giảm, các hóa chất phân tử lượng thấp khuếch tán ra, và các tế bào thay đổi tính chất. Chúng trưởng thành. Như vậy khi đưa các tế bào vào môi trường mới, một khoảng thời gian tiềm tàng mới xảy ra khi các tế bào tái sản xuất các hóa chất cần thiết cho sự phát triển và sinh sản. Nói chung bất kỳ sự thay đổi nào trong môi trường cũng tạo nên một chu kỳ kích thích sinh sản/ thích nghi để các tế bào tự điều chỉnh thích nghi.

b) Giai đoạn phát triển và ổn định: Số lượng tế bào phát triển theo dạng lũy thừa trong môi trường đồng nhất, nhưng trong hệ gián đoạn, môi trường thay đổi do đó tốc độ phát triển thay đổi. Giai đoạn suy tàn (giảm) trong quá trình phát triển tế bào bị chi phối bởi một trong hai yếu tố sau

- Cạn kiệt nguồn dinh dưỡng, hay
- Tích tụ các chất độc hại cho tế bào.

11.2.3 Khảo sát định tính bình lên men khuấy trộn hoạt động liên tục

Trường hợp này tế bào ở trong môi trường đồng nhất. Không cần giai đoạn thích nghi và quá trình sinh sản ở tốc độ không đổi được xác định theo thành phần của hỗn hợp trong bình. Quá trình thường được biểu diễn bằng phương trình Monod.

$$-r_C = \frac{kC_A C_C}{C_A + C_M}$$

Giá trị k phụ thuộc vào nhiệt độ, sự hiện diện của các nguyên tố dưới dạng vết, các vitamin, các chất độc hại, cường độ ánh sáng ...

11.2.4 Sự phân bố sản phẩm và hiệu suất phân đoạn



Hiệu suất phân đoạn tức thời được biểu diễn như sau

$$\begin{aligned} C/A &= \phi(C/A) = \frac{d(C \text{ tạo thành})}{d(A \text{ sử dụng})} \\ R/A &= \phi(R/A) = \frac{d(R \text{ tạo thành})}{d(A \text{ sử dụng})} \end{aligned} \quad (11.16)$$

$$R/C = \varphi(R/C) = \frac{d(R \text{ tạo thành})}{d(C \text{ sử dụng})}$$

Do đó ta có các biểu thức sau

$$\frac{R}{A} = \frac{R}{C} \cdot \frac{C}{A}; \quad \frac{A}{C} = \frac{1}{\frac{C}{A}} \quad (11.17)$$

$$\text{và} \quad r_C = (-r_A) \frac{C}{A}; \quad r_R = -r_A = (-r_A) \frac{R}{A}; \quad r_R = (r_C) \frac{R}{C} \quad (11.18)$$

Nói chung phương trình lượng hóa học có thể lẫn lộn với hiệu suất phân đoạn thay đổi theo nồng độ. Do đó để đơn giản hóa ta giả sử tất cả giá trị φ giữ không đổi với nồng độ bất kỳ. Giả sử này có thể hợp lý với bình khuấy trộn liên tục, hay cho giai đoạn phát triển lũy thừa trong bình lên men gián đoạn. Các trường hợp khác không chính xác.

$$\begin{aligned} C_C - C_{C_0} &= \varphi\left(\frac{C}{A}\right)(C_{A_0} - C_A) \dots \text{hay} \dots C_C = C_{C_0} + \varphi\left(\frac{C}{A}\right)(C_{A_0} - C_A) \\ C_R - C_{R_0} &= \varphi\left(\frac{R}{A}\right)(C_{A_0} - C_A) \dots \text{hay} \dots C_R = C_{R_0} + \varphi\left(\frac{R}{A}\right)(C_{A_0} - C_A) \\ C_R - C_{R_0} &= \varphi\left(\frac{R}{C}\right)(C_C - C_{C_0}) \dots \text{hay} \dots C_R = C_{R_0} + \varphi\left(\frac{R}{C}\right)(C_C - C_{C_0}) \end{aligned} \quad (11.19)$$

11.2.5 Biểu thức động học

Tổng quát tốc độ sinh sản tế bào phụ thuộc vào nguồn thực phẩm và tốc độ tạo thành chất thải ức chế quá trình sinh sản tế bào. Các dạng phù hợp, đơn giản nhất của phương trình vận tốc được trình bày dưới đây và được vận dụng vào các chương sau.

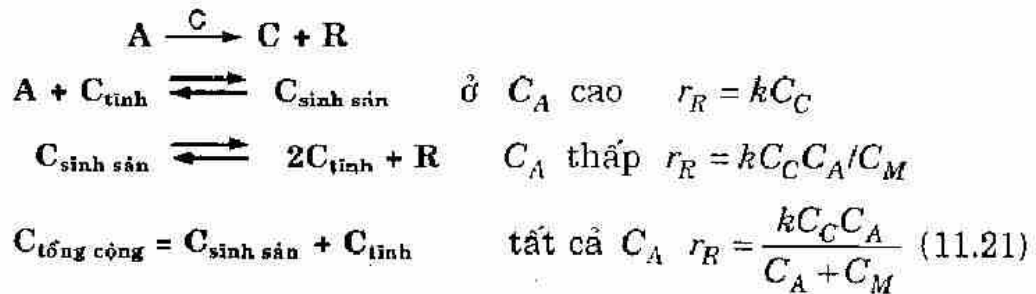
1- Nguồn thực phẩm

Phương trình định lượng có dạng tương tự động học enzym với enzym

$$\begin{aligned} A + E &\rightleftharpoons X \quad \text{tại } C_A \text{ cao} \quad r_R = kC_{E_0} \\ X &\longrightarrow R + E \quad C_A \text{ thấp} \quad r_R = kC_{E_0} C_A / C_M \\ \text{và } C_{E_0} &= C_E + C_X \quad \text{tại tất cả giá trị } C_A \quad r_R = \frac{kC_{E_0} C_A}{C_A + C_M} \end{aligned} \quad (11.20)$$

dạng sau cùng là phương trình Michaelis - Menten với C_M là hằng số

Với vi khuẩn



dạng sau cùng là phương trình Monod với C_M là hằng số

Trong quá khứ đã có nhiều dạng phương trình động học được đề nghị và sử dụng. Tuy nhiên khi có phương trình Monod, phương trình này đã được sử dụng vì tính đơn giản. Do đó trong chương này ta sẽ sử dụng phương trình Monod để biểu diễn tốc độ phát triển tế bào theo nồng độ cơ chất.

2- Ảnh hưởng của chất thải độc hại

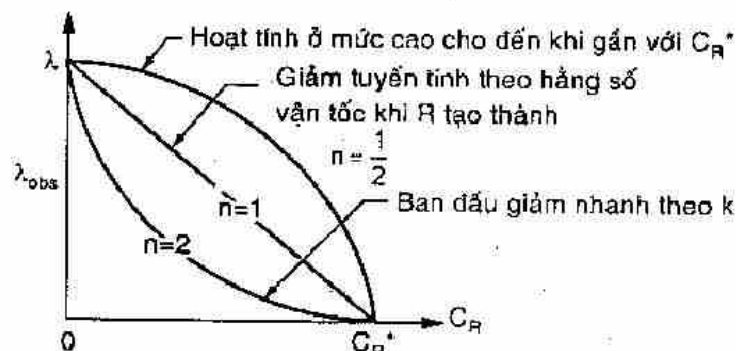
Khi chất thải độc hại R được tạo thành sẽ ngăn cản quá trình phát triển tế bào. Như vậy hằng số vận tốc Monod biểu kiến k_{bk} sẽ giảm khi nồng độ C_R tăng. Dạng đơn giản cho mối quan hệ này là:

$$k_{bk} = k \left(1 - \frac{C_R}{C_R^*}\right)^n \quad (11.22)$$

với: k - hằng số vận tốc khi không có sự hiện diện chất thải độc hại
 n - bậc của sản phẩm độc hại

C_R^* - nồng độ R tại đó làm dừng hoạt động của tất cả tế bào, trong trường hợp này k_{bk} bằng không

Phương trình (11.22) được trình bày trên hình 11.13.



Hình 11.13: Giá trị k biểu kiến giảm khi sản phẩm độc hại R được tạo thành

3- Biểu thức động học tổng quát

Biểu thức đơn giản nhất của dạng phương trình Monod giải thích cho cả hai yếu tố trong quá trình lên men vi sinh vật là

$$-r_C = -r_A \frac{C}{A} = r_R \frac{C}{R} = k_{bk} \frac{C_A C_C}{C_A + C_M} \quad (11.23)$$

với: $-r_A$ - phương trình Monod tổng quát; k_{bk} - giảm khi C_R tăng:

$$k_{bk} = k \left(1 - \frac{C_R}{C_R^*}\right)^n$$

C_R^* - nồng độ (cân bằng) tại đó các phản ứng đều dừng.

Nói chung, phản ứng và sự sinh sản tế bào sẽ chậm dần hoặc do nồng độ giảm hoặc do nồng độ R tăng (làm ô nhiễm môi trường)

11.3 QUÁ TRÌNH LÊN MEN VI SINH DO CƠ CHẤT KIỂM SOÁT

Nếu giả sử hiệu suất phân đoạn không đổi, tốc độ phản ứng không giảm do sự tạo thành hoặc tăng do lượng tế bào tăng thì phương trình tổng quát (11.23) sẽ thu gọn thành phương trình Monod.

$$r_C = \varphi\left(\frac{C}{A}\right)(-r_A) = \frac{kC_A C_C}{C_A + C_M}, \text{ với } C_C - C_{C_0} = \varphi\left(\frac{C}{A}\right)(C_{A_0} - C_A) \quad (11.24)$$

với: C_{A_0} , C_{C_0} - lần lượt là các giá trị nồng độ nhập liệu hay nồng độ bắt đầu; C_M - hằng số Monod.

11.3.1 Thiết bị lên men gián đoạn (hoặc dạng ống)

Xét quá trình lên men (phản ứng) trên. Lúc bắt đầu C_{A_0} cao, C_{C_0} thấp, tại lúc cuối, $C_A \rightarrow 0$ trong khi C_C cao. Như vậy tốc độ của quá trình tại lúc đầu và lúc cuối là thấp, nhưng giá trị này sẽ cao tại một giá trị nồng độ trung gian. Đặt $dr_C/dt = 0$, ta sẽ xác định được giá trị vận tốc cực đại

$$C_{A, \text{ vận tốc cực đại}} = \sqrt{C_M^2 + C_M \left(C_{A_0} + \varphi\left(\frac{A}{C}\right)C_{C_0}\right)} - C_M \quad (11.25)$$

Điều này có nghĩa là với nhập liệu cho trước C_{A_0} , C_{C_0} cho một hệ bất kỳ, việc thiết kế sẽ dùng bình khuấy liên tục để đạt

C_A , tốc độ max, sau đó là dùng bình ống. Do đó điều quan trọng ở đây là xác định $C_{A, \text{tốc độ max}}$

Trở lại bình khuấy gián đoạn (hoặc bình ống), áp dụng phương trình vận tốc ta được

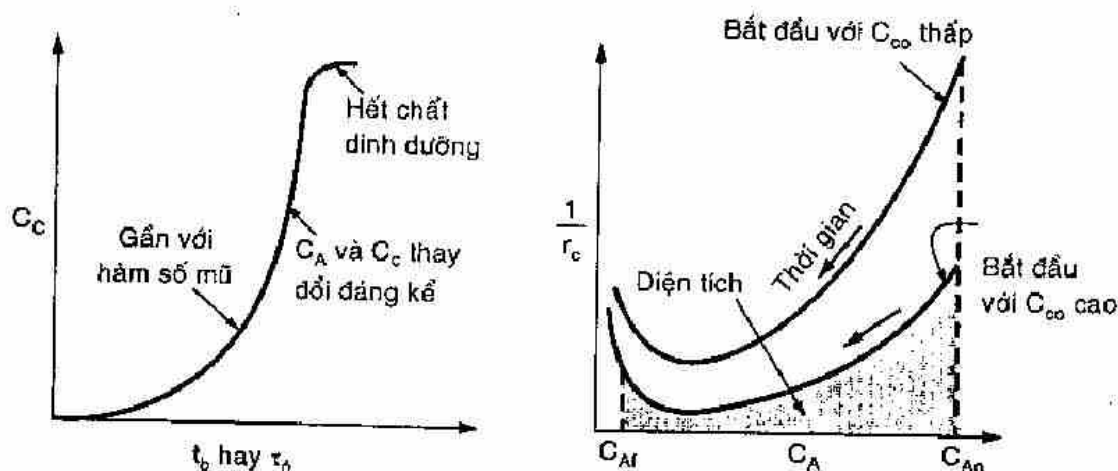
$$t = \tau_0 = \int_{C_{C_0}}^{C_C} \frac{dC_C}{r_C} = \frac{1}{k} \int_{C_{C_0}}^{C_C} \frac{C_A + C_M}{C_C C_A} dC_C \quad \text{với} \quad C_A = C_{A_0} - \varphi \left(\frac{A}{C} \right) (C_{A_0} - C_{C_0})$$

$$= \int_{C_A}^{C_{A_0}} \frac{dC_A}{\varphi \left(\frac{A}{C} \right) r_C} = \frac{1}{k} \int_{C_A}^{C_{A_0}} \frac{C_A + C_M}{\varphi \left(\frac{A}{C} \right) C_C C_A} dC_A \quad \text{với} \quad C_C = C_{C_0} - \varphi \left(\frac{A}{C} \right) (C_{A_0} - C_A)$$

tích phân được

$$kt = k\tau_0 = \left(\frac{C_M}{C_{A_0} + \varphi \left(\frac{A}{C} \right) C_{C_0}} + 1 \right) \ln \frac{C_C}{C_{C_0}} - \left(\frac{C_M}{C_{AC} + \varphi \left(\frac{A}{C} \right) C_{C_0}} \right) \ln \frac{C_A}{C_{A_0}} \quad (11.26)$$

với $C_C - C_{C_0} = \varphi \left(\frac{C}{A} \right) (C_{A_0} - C_A)$



Hình 11.14: Đặc trưng hoạt động của bình lên men dạng ống hoặc gián đoạn cho quá trình lên men vi sinh theo phương trình Monod

Nếu cộng khoảng thời gian tiềm tàng, ta sẽ được thời gian tổng cộng. Phương trình trên có thể biểu diễn theo C_R thay vì C_A và C_C .

$$C_R = C_{R_0} + \varphi \left(\frac{R}{C} \right) (C_C - C_{C_0}) = C_{R_0} + \varphi \left(\frac{R}{A} \right) (C_{A_0} - C_A) \quad (11.27)$$

Phương trình trên được biểu diễn trên hình 11.14.

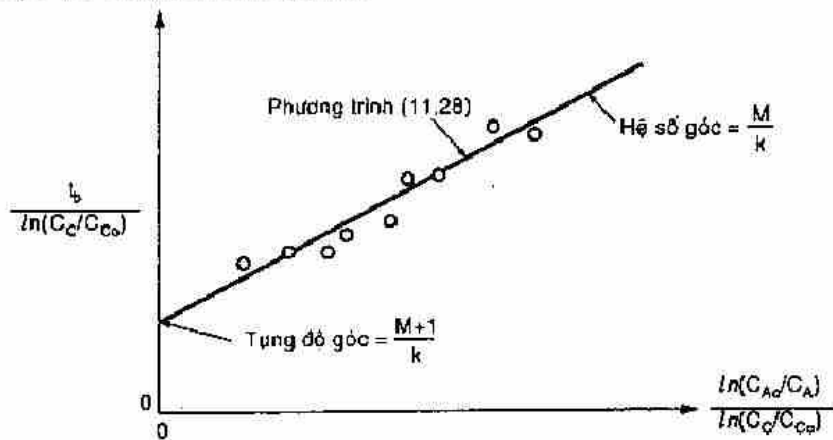
11.3.2 Xác định các hằng số Monod từ thí nghiệm lên men trong bình gián đoạn

Phương pháp a:

Sắp xếp lại phương trình (11.26)

$$\frac{t}{\ln(C_C/C_{C_0})} = \frac{M+1}{k} + \frac{M}{k} \frac{\ln(C_{A_0}/C_A)}{\ln(C_C/C_{C_0})} \quad \text{với} \quad M = \frac{C_M}{C_{AC} + \phi\left(\frac{A}{C}\right)C_{C_0}} \quad (11.28)$$

số liệu được vẽ trên hình 11.15.



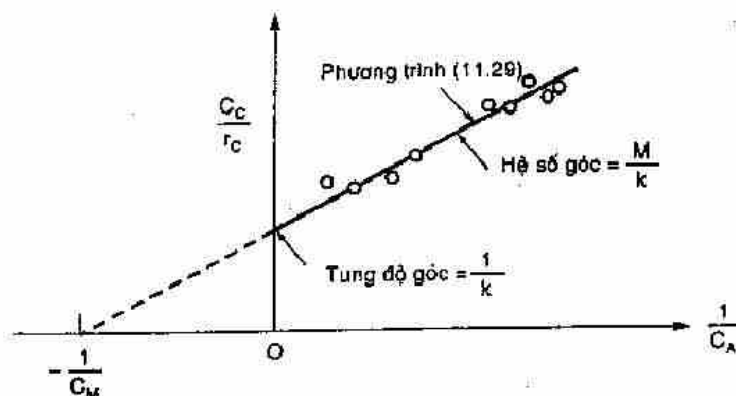
Hình 11.15: Xác định giá trị các hằng số của phương trình Monod từ số liệu thực nghiệm - phương pháp a

Phương pháp b:

Đầu tiên xác định r_C từ số liệu dC_C/dt , sau đó sắp xếp lại phương trình Monod.

$$\frac{C_C}{r_C} = \frac{1}{k} + \frac{C_M}{k} \cdot \frac{1}{C_A} \quad (11.29)$$

sau đó vẽ lên đồ thị để tìm C_M và k (H.11.16)



Hình 11.16: Xác định giá trị các hằng số của phương trình Monod từ số liệu thực nghiệm - phương pháp b

Nhận xét cho các quá trình gián đoạn:

- Phương pháp (a) sử dụng trực tiếp tất cả số liệu và biểu diễn dưới dạng đường thẳng. Nói chung phương pháp này tốt hơn
- Phương pháp (b) cần lấy vi phân hay hệ số góc từ số liệu thực nghiệm, rườm rà hơn và kém tin cậy hơn.
- Với nồng độ C_A cao, vậy $C_A \gg C_M$, đặt $C_M = 0$ trong phương trình Monod. Điều này dẫn đến $r_C = kC_C$, trong trường hợp này, phương trình biểu diễn (11.26) thu gọn còn

$$k\tau_\theta = \ln \frac{C_C}{C_{C_0}} \text{ đường cong theo dạng hàm số mũ}$$

- Với nồng độ C_A thấp, $C_A \ll C_M$, phương trình Monod trở thành dạng tự xúc tác đơn giản, phương trình thu gọn còn

$$k\tau_\theta = \frac{C_M}{C_{A_0} + \phi\left(\frac{A}{C}\right)C_{C_0}} \ln \frac{C_{A_0}C_C}{C_A C_{C_0}} \text{ có dạng đường cong chữ S}$$

- Với nồng độ C_C rất cao, phương trình Monod không bị chất độc hại ức chế không áp dụng được, ngay cả có nhiều chất dinh dưỡng các tế bào trở nên phân rã, sự phát triển chậm dần và cuối cùng dừng hẳn. Như vậy với nồng độ tế bào rất cao, ta phải sử dụng phương trình động học sản phẩm ức chế.

- Để xác định các hằng số vận tốc của phương trình Monod, ta sử dụng số liệu từ bình liên tục thì đơn giản hơn số liệu từ bình gián đoạn hoặc bình ống.

11.3.3 Bình lên men hoạt động liên tục

Không có tế bào dòng trong nhập liệu $C_{C_0} = 0$

Giả sử động học Monod (không ức chế sản phẩm), hiệu suất phân đoạn ϕ không đổi, và không có tế bào trong dòng nhập liệu, phương trình biểu diễn cho bình khuấy hoạt động liên tục là

$$\tau_k = \frac{\Delta C_i}{r_i} \text{ với } i = A, C \text{ hay } R \quad (11.30)$$

thay biểu thức r_i vào ta được

theo C_A : $k\tau_k = \frac{C_M + C_A}{C_A}$ hay $C_A = \frac{C_M}{k\tau_k - 1}$ với $k\tau_k > 1 + \frac{C_M}{C_{A_0}}$

theo C_C : $k\tau_k = \frac{\varphi(\frac{C}{A})(C_{A_0} + C_M) - C_C}{\varphi(\frac{C}{A})C_{A_0} - C_C}$ hay $C_C = \varphi(\frac{C}{A})(C_{A_0} - \frac{C_M}{k\tau_k - 1})$

với $k\tau_k > 1 + \frac{C_M}{C_{A_0}}$ (11.31)

theo C_R : $k\tau_k = \frac{\varphi(\frac{R}{A})(C_{A_0} + C_M) - C_R}{\varphi(\frac{R}{A})C_{A_0} - C_R}$ hay

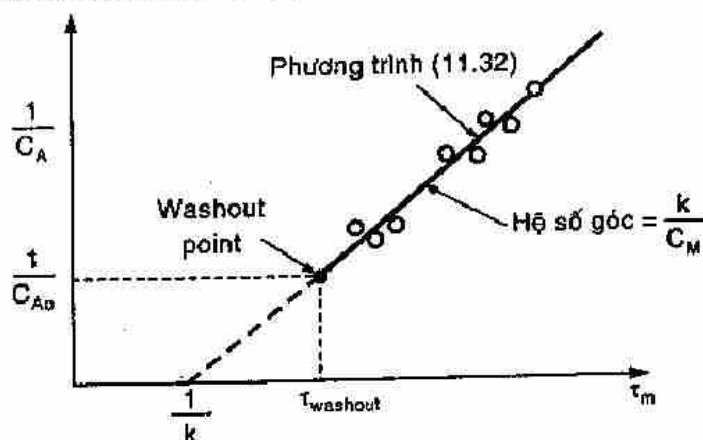
$$C_R = \varphi(\frac{R}{A})(C_{A_0} - \frac{C_M}{k\tau_k - 1})$$

với $k\tau_k > 1 + \frac{C_M}{C_{A_0}}$ và vô nghiệm nếu $k\tau_k < 1 + \frac{C_M}{C_{A_0}}$

Để xác định các hằng số động học, sắp xếp lại các phương trình trên ta được

$$\frac{1}{C_A} = \frac{k}{C_M}\tau_k - \frac{1}{C_M} \quad (11.32)$$

và được biểu diễn trên hình 11.17.



Hình 11.17: Xác định giá trị các hằng số của phương trình Monod từ số liệu của bình khuấy liên tục

Từ phương trình động học ta thấy thời gian lên men tối ưu, tốc độ lên men cực đại,... tất cả tùy thuộc trên C_M và C_{A_0} như sau:

Dòng nhập liệu có chứa tế bào, $C_{C_0} \neq 0$

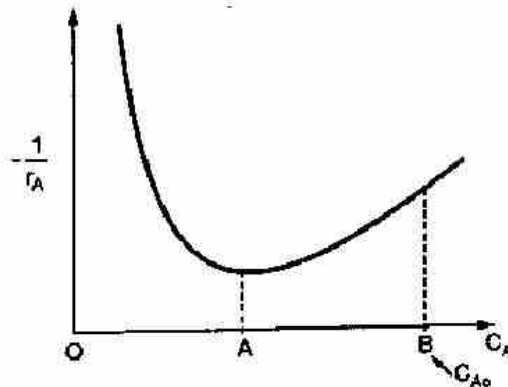
Phương trình làm việc cho bình khuấy hoạt động liên tục trong trường hợp này là:

$$k\tau_k = \frac{(C_{A_0} - C_A)(C_A + C_M)}{\frac{A}{C} \cdot C_{C_0} C_A + C_A (C_{A_0} - C_A)} \quad (11.36)$$

11.3.4 Hoạt động tối ưu của bình lên men

Động học Monod không ức chế và nhập liệu cho trước, ta có đường biểu diễn $\frac{1}{r}$ theo C có dạng chữ U như hình 11.19. Dựa vào tính chất đặc trưng trong chương 4, quá trình vận hành để đạt đến điểm tối ưu như sau:

- Để đạt đến điểm bất kỳ giữa A và B: dùng bình khuấy liên tục và trộn với phần còn lại của nhập liệu
- Để đạt đến điểm bất kỳ giữa A và O đi trực tiếp đến A bằng bình khuấy liên tục sau đó sử dụng bình ống sau điểm A.



Hình 11.19: Đường biểu diễn vận tốc - nồng độ theo phương trình Monod

Ví dụ 11.1: Xác định điều kiện vận hành tối ưu cho các kết hợp khác nhau của các bình lên men khuấy trộn hoạt động liên tục theo phương trình động học Monod và có các thông số sau (đơn vị phù hợp): $k = 2$; $C_{A_0} = 3$; $C_M = 1$; $\varphi(C/A) = 1$ và mỗi bình có $V_k = 1$.

- Một bình khuấy liên tục có lưu lượng nhập liệu $v = 3$.
- Một bình khuấy liên tục có $v = 1$.
- Hai bình khuấy liên tục có $v = 3$.
- Hai bình khuấy liên tục có $v = 1/3$.

e) Hai bình khuấy liên tục có $v = 1,5$.

f) Hai bình khuấy liên tục có $v = 0,5$.

Giải: Theo các quy tắc tối ưu hóa cho bình khuấy liên tục (phương trình (11.33) và (11.34)), ta có:

$$N = \sqrt{1 + \frac{3}{1}} = 2$$

$$\tau_{k,t,u} = \frac{N}{(N-1)k} = \frac{2}{(2-1)2} = 1$$

$$\tau_{k,C_R=0} = \frac{N^2}{(N^2-1)k} = \frac{4}{(4-1)2} = \frac{2}{3}$$

a) Một bình khuấy, lưu lượng nhập liệu cao $v = 3$.

Nếu tất cả nhập liệu đi qua bình khuấy có thời gian lưu trung bình $\tau = V/v = 1/3$ là quá ngắn và các tế bào không đủ thời gian để lưu trong bình. Do đó cho một phần nhập liệu đi vượt dòng và để bình lên men hoạt động ở điều kiện tối ưu (hình a).

b) Một bình khuấy, lưu lượng nhập liệu trung bình $v = 1$.

Trong trường hợp này, nếu tất cả nhập liệu đi qua bình lên men thì $\tau = V/v = 1$, theo phần trên, đây là điều kiện tối ưu nên cho bình hoạt động theo cách này (hình b).

c) Một bình khuấy, lưu lượng nhập liệu trung bình $v = 1/3$.

$\tau = V/v = 3$, thời gian lưu lớn hơn thời gian tối ưu nên vận hành theo cách này (hình c).

d) Hai bình khuấy, lưu lượng nhập liệu cao $v = 3$.

Với mỗi bình khuấy, thời gian lưu tối ưu là $\tau = 1$ nên sử dụng sơ đồ theo hình d.

e) Hai bình khuấy, lưu lượng nhập liệu trung bình $v = 1,5$.

Trong trường hợp này, tốt nhất là giữ bình phản ứng thứ nhất ở điều kiện tối ưu (hình e).

f) Hai bình khuấy, lưu lượng nhập liệu thấp $v = 0,5$.

Trong trường hợp này, do lưu lượng nhập liệu quá thấp nên không thể vận hành ở điều kiện tối ưu.

Ví dụ 11.2: Tương tự với ví dụ 11.1, ta sử dụng bình ống có hay không có dòng hoàn lưu. Xác định điều kiện tối ưu trong những trường hợp sau:

a) Thể tích bình ống $V_0 = 3$; $v = 2$.

b) $V_0 = 2$; $v = 3$.

Giải: Đầu tiên xác định các điều kiện tối ưu:

$$N = 2; \tau_{t,u} = 1 \text{ và } \tau_{C_r=0} = 2/3$$

a) Lưu lượng nhập liệu thấp $\tau = V_0/v = 3/2 = 1,5$

Có hai cách sắp đặt tối ưu như hình a.

b) Lưu lượng nhập liệu cao $\tau = V_0/v = 2/3$

Nếu tất cả nhập liệu đi qua, nồng độ C_R không đạt yêu cầu nên cần sắp xếp tối ưu như hình b.

Ví dụ 11.3: Vi khuẩn E. Coli phát triển trong môi trường glucose theo phương trình động học Monod như sau:

$$r_C = \frac{4C_A C_C}{C_A + 0,4}, \text{ kg tế bào/m}^3 \cdot \text{h}$$

với $\phi(C/A) = 0,1$ và $C_A = \text{kg glucosel/m}^3$.

Xác định lưu lượng nhập liệu là dung dịch glucose ($C_{A_0} = 6 \text{ kg/m}^3$) cho một bình khuấy hoạt động liên tục ($V_k = 1 \text{ m}^3$) để đạt tốc độ chuyển hóa glucose cực đại và tốc độ sản sinh tế bào E. Coli cực đại?

Giải: Để xác định tốc độ chuyển hóa cực đại glucose, đầu tiên xác định giá trị N để sử dụng đồ thị 11.8.

$$N = \sqrt{1 + \frac{C_{A_0}}{C_M}} = \sqrt{1 + \frac{6}{0,4}} = 4$$

$$k\tau_{t,u} = \frac{N}{N-1} = \frac{4}{4-1} = 1,33$$

suy ra
$$\tau_{t,u} = \frac{1,33}{k} = \frac{1}{0,333} = 3$$

lưu lượng glucose là: $F_{A_0} = (vC_{A_0})_{t,u} = 3 \times 6 = 18 \text{ kg/h}$

Tốc độ chuyển hóa glucose cực đại là:

$$F_{A_0} X_{A_{ot,u}} = 18 \left(\frac{N}{N+1} \right) = 18 \left(\frac{4}{5} \right) = 14,4 \text{ kg/h}$$

Tốc độ sản sinh tế bào E. Coli cực đại là:

$$F_{C_{\max}} = v_{t,u} \cdot C_{t,u} = (3) [\varphi(C/A) C_{A_0} \left(\frac{N}{N+1} \right)] = 3(0,10)(6) \left(\frac{4}{5} \right) = 1,44 \text{ kg/h}$$

11.4 LÊN MEN VI SINH DO SẢN PHẨM KIỂM SOÁT

Với môi trường thích hợp và đầy đủ dinh dưỡng, các tế bào sẽ phát triển tự do. Tuy nhiên, dù còn dư dinh dưỡng cuối cùng sản phẩm thải của chúng sẽ ức chế sự phát triển của tế bào. Động học Monod luôn luôn là trường hợp đặc biệt của phương trình vận tốc. Dạng đơn giản của phương trình vận tốc tổng quát cho trường hợp này là:

$$r_C = \varphi\left(\frac{C}{R}\right) r_R = k \left(1 - \frac{C_R}{C_R^*}\right)^n \frac{C_A C_C}{C_A + C_M} \quad (11.37)$$

với: k - hằng số vận tốc trong môi trường không ức chế

n - bậc của mức độ ức chế do sản phẩm

$k/(1 - C_R/C_R^*)^n$ = hằng số vận tốc biểu kiến, giảm khi sản phẩm được tạo thành.

Trong trường hợp đặc biệt đủ chất dinh dưỡng, hay $C_A \gg C_M$, và $n = 1$, phương trình trên thu gọn còn dạng đơn giản sau:

$$r_C = \varphi\left(\frac{C}{R}\right) r_R = k \left(1 - \frac{C_R}{C_R^*}\right) C_C \quad (11.38)$$

Phản ứng sẽ dừng khi C_R đạt đến C_R^*

Dạng tổng quát của (11.38) với $n \neq 1$

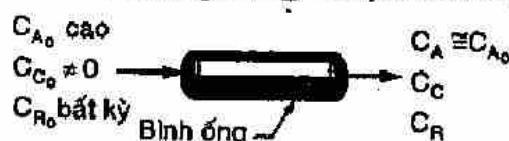
$$r_R = \varphi\left(\frac{R}{C}\right) r_C = \varphi\left(\frac{R}{C}\right) k \left(1 - \frac{C_R}{C_R^*}\right) C_C = k \left(1 - \frac{C_R}{C_R^*}\right) (C_R - C_{R_0} + \varphi\left(\frac{R}{C}\right) C_{C_0}) \quad (11.39)$$

Tốc độ cực đại đạt được khi $\frac{dr_R}{dC_R} = 0$

$$C_{R, \text{tốc độ max}} = \frac{1}{2} (C_{R_0} + C_R^* - \varphi\left(\frac{R}{C}\right) C_{C_0}) \quad (11.40)$$

Như vậy luôn luôn có một giá trị nồng độ tại đó tốc độ là tối ưu.

11.4.1 Thiết bị lên men dạng ống hoặc khuấy gián đoạn, $n=1$



Hình 11.20

Để xác định biểu thức liên hệ giữa thời gian và nồng độ, lấy tích phân (39)

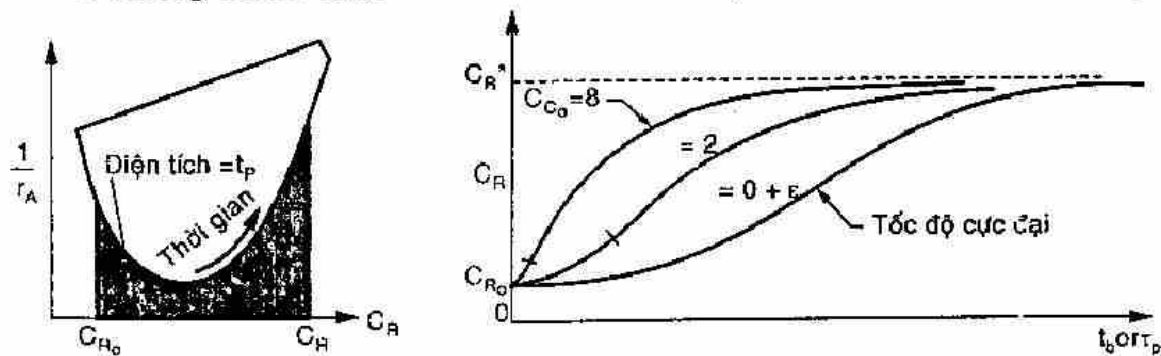
$$\tau_\delta = t_k = \int_{C_{R_0}}^{C_R} \frac{dC_R}{r_R} = \int_{C_{R_0}}^{C_R} \frac{dC_R}{k(1 - \frac{C_R}{C_R^*})(C_R - C_{R_0}) + (\phi \frac{R}{C} C_{C_0})} \quad (11.41)$$

hay theo sản phẩm R

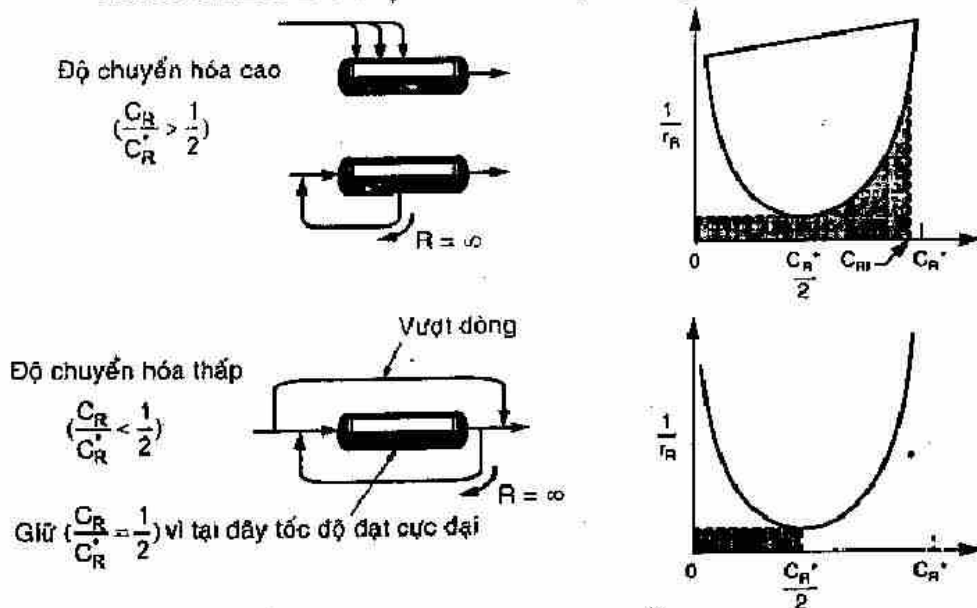
$$k\tau_\delta = kt_k = \frac{C_R^*}{C_R - C_{R_0} + \phi \frac{R}{C} C_{C_0}} \ln \frac{C_C(C_R^* - C_{R_0})}{C_{C_0}(C_R^* - C_R)} \quad (11.42)$$

với $C_C = C_{C_0} + \phi(\frac{C}{R})(C_R - C_{R_0})$

Phương trình được biểu diễn trên đồ thị hình 11.21.



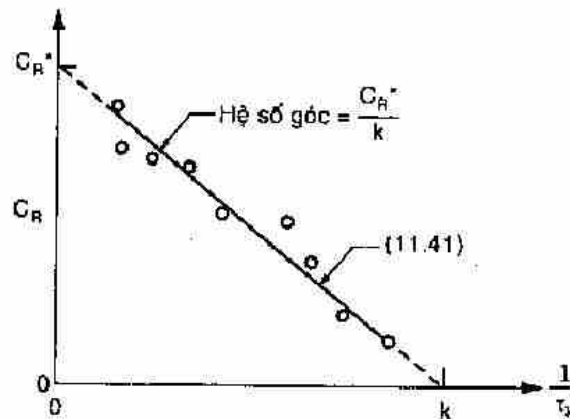
Hình 11.21: Đồ thị biểu diễn phương trình 11.42



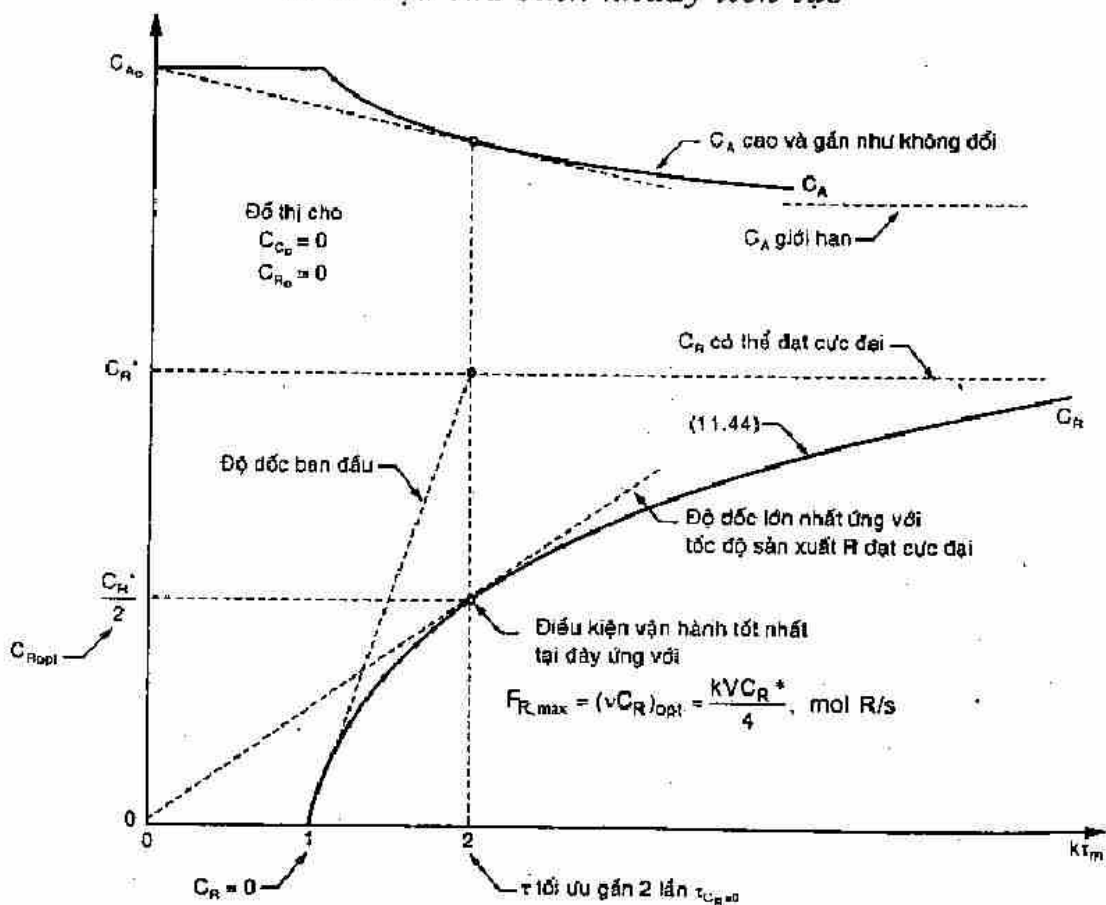
Hình 11.22: Vận hành tối ưu bình lên men dạng ống cho động học phản ứng bị ức chế

Do đường biểu diễn $\frac{1}{r_R}$ theo C_R là đường cong có dạng chữ U nên phương thức tối ưu để vận hành thiết bị phản ứng dạng ống được trình bày trên hình 11.22.

11.4.2 Thiết bị lên men bình khuấy trộn với $n = 1$



Hình 11.23: Xác định hằng số vận tốc của phương trình (11.38) từ số liệu của bình khuấy liên tục



Hình 11.24: Các tính chất hoạt động của bình khuấy liên tục theo phương trình (11.38)

Trong trường hợp, thời gian trễ không đáng kể cho các tế bào nhập liệu đi vào môi trường mới và nồng độ C_{AO} cao, ta có

$$\tau_k = \frac{C_R - C_{R_0}}{r_R} = \frac{C_R - C_{R_0}}{k(1 - \frac{C_R}{C_R^*})(C_R - C_{R_0} + \varphi(\frac{R}{C})C_{C_0})} \quad (11.43)$$

Trường hợp đặc biệt $C_{C_0} = 0$ và $C_{R_0} = 0$, phương trình tổng quát trên đơn giản còn

$$k\tau_k = \frac{C_R^*}{C_R^* - C_R} = \frac{1}{1 - \frac{C_R}{C_R^*}} \text{ với } k\tau_k > 1 \quad (11.44)$$

Để xác định các hằng số động học từ số liệu các thí nghiệm trong bình khuấy, sắp xếp lại (11.44) và vẽ đồ thị hình 11.24.

$$C_R = C_R^* - \frac{C_R}{k} \cdot \frac{1}{\tau_k} \quad (11.45)$$

Các tính chất của (11.44) được trình bày trên hình 11.24.

Với bình khuấy trộn liên tục có $C_{C_0} = 0$, $C_{R_0} = 0$ và giá trị C_{A_0} lớn.

- Tốc độ sản xuất tế bào và sản phẩm R đạt cực đại khi $k\tau_k = 2$ và $C_R = C_R^*/2$

- Tốc độ sản xuất tế bào và sản phẩm đạt cực đại khi

$$F_{R, \max} = \varphi(\frac{R}{C})F_{C, \max} = kVC_R^*/4$$

- Đường cong C_C có dạng tương tự và tỉ lệ với đường cong C_R .

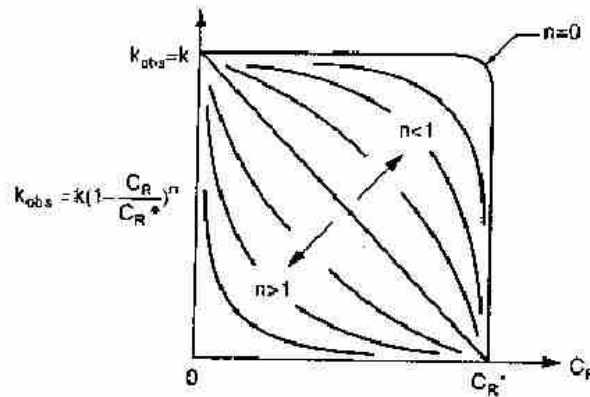
Như vậy C_C tăng từ 0 đến $\varphi(\frac{C}{R})C_R^*$.

- Quá trình vận hành tối ưu cho hệ nhiều bình có cùng dạng như các hệ không bị ức chế. Qui tắc chung là dùng bình khuấy để đạt đến tốc độ cực đại trong một bình. Quá điểm này sử dụng bình ống

Lên men với $n \neq 1$ động học giới hạn

Phương trình vận tốc cho động học phản ứng bậc n.

$$-r_R = k(1 - \frac{C_R}{C_R^*})^n C_C \quad (11.46)$$



Hình 11.25: Phản ứng chậm dần tùy thuộc nhiều vào bậc phản ứng ức chế n

Các phương trình này được trình bày trên hình 11.25. Với bình khuấy, trường hợp tổng quát $C_{C_0} \neq 0$ và $C_{R_0} \neq 0$, ta có

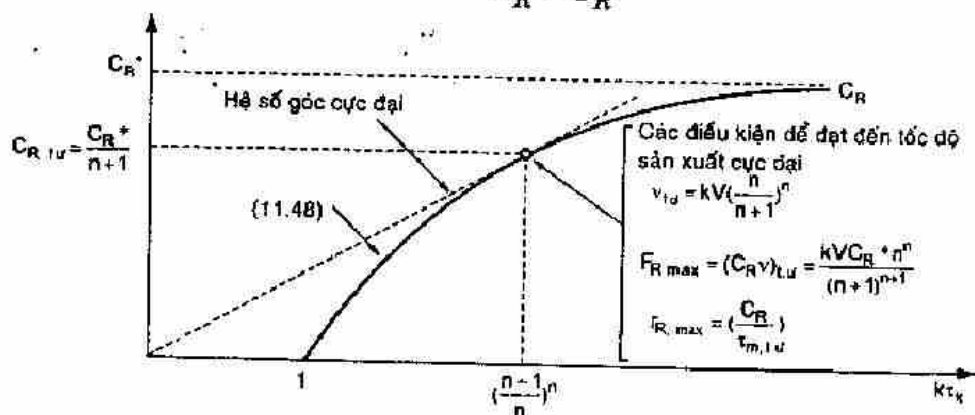
$$k\tau_k = \frac{C_R - C_{R_0}}{(C_R - C_{R_0} + \frac{R}{C} C_{C_0})(1 - \frac{C_R}{C_R^*})^n} \quad (11.47)$$

với trường hợp đặc biệt $C_{C_0} = 0$ và $C_{R_0} = 0$

$$k\tau_k = \frac{1}{(1 - \frac{C_R}{C_R^*})^n} \quad \text{khi } k\tau_k > 1 \quad (11.48)$$

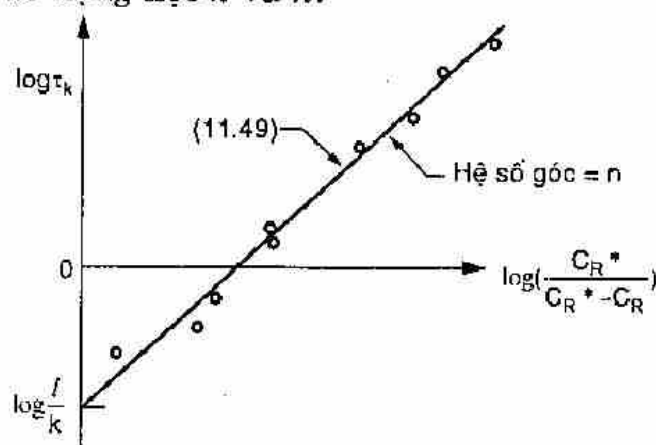
Các đặc tính của phương trình này được trình bày trên hình 11.26. Để xác định các hằng số động học C_R^* , k và n từ thực nghiệm, đầu tiên xác định C_R^* trong thí nghiệm với bình khuấy hoạt động gián đoạn có lượng thừa tác chất A và cho $t \rightarrow \infty$. Sắp xếp lại cho bình khuấy liên tục.

$$\log \tau_k = -\log k + n \log \left(\frac{C_R^*}{C_R^* - C_R} \right) \quad (11.49)$$



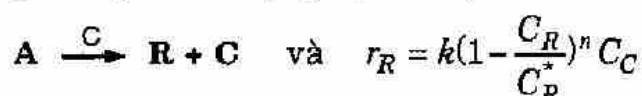
Hình 11.26: Đặc trưng của bình khuấy theo phương trình (11.46)

Kết quả được trình bày trên hình 11.27, từ đồ thị sẽ xác định được các hằng số động học k và n .



Hình 11.27: Xác định bậc và hằng số vận tốc phản ứng của phương trình 11.46 từ số liệu của bình khuấy

Ví dụ 11.4: Lên men nước trái cây nghiền (A) để sản xuất nước uống lên men có cồn với phương trình động học sản phẩm ức chế như sau:



với: $k = \sqrt{3}, h^{-1}$; $n = 1$ (tại một thời điểm lên men nhất định)

$C_R^* = 0,12 \text{ kg cồn/kg dung dịch}$; $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$.

Xác định lưu lượng cồn cực đại có thể sản xuất được (kg/h) trong một thiết bị lên men khuấy trộn liên tục có $V_k = 30 \text{ m}^3$ và nồng độ cồn trong sản phẩm, lưu lượng nhập liệu cần thiết.

Giải: Từ các số liệu đã cho và hình 11.24 ta xác định các thông số ở điều kiện tối ưu:

$$C_R^* = \left(\frac{0,12 \text{ kg cồn}}{\text{kg dung dịch}} \right) \left(\frac{10^3 \text{ kg dung dịch}}{\text{m}^3 \text{ dung dịch}} \right) = 120 \text{ kg/m}^3$$

$$C_{R,d} = \frac{C_R^*}{2} = \frac{120}{2} = 60 \text{ kg cồn/m}^3 = 6\% \text{ cồn}$$

Từ hình 11.24:

$$k\tau_{C_R=0} = 1 \quad \text{suy ra} \quad \tau_{C_R=0} = \frac{1}{\sqrt{3}} h$$

và

$$\tau_{t,u} = 2\tau_{C_A=0} = \frac{2}{\sqrt{3}} h$$

Nhưng $\tau_{t,u} = \frac{V}{v_{t,u}}$ nên lưu lượng nhập liệu tối ưu là:

$$v_{t,u} = \frac{V}{\tau_{t,u}} = \frac{30\sqrt{3}}{2} = 25,98 \text{ m}^3/\text{h}$$

Tốc độ sản xuất cồn:

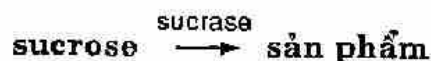
$$F_R = v_{t,u} \cdot C_{R,t,u} = 25,98 \times 60 = 1558 \text{ kg cồn/h}$$

BÀI TẬP CHƯƠNG 11

11.1. Cơ chất A và enzym E chảy qua một bình lên men khuấy trộn hoạt động liên tục có $V = 6 \text{ lít}$. Từ số liệu nồng độ đầu vào và đầu ra cùng với lưu lượng, tìm phương trình vận tốc cho phản ứng lên men trên.

$C_{E_0}, \text{mol/lit}$	$C_{A_0}, \text{mol/lit}$	$C_A, \text{mol/lit}$	$v, \text{lit/h}$
0,02	0,2	0,04	3,0
0,01	0,3	0,15	4,0
0,001	0,69	0,60	1,2

11.2. Tại nhiệt độ thường sucrose được thủy giải bằng enzym sucrase như sau:



Nồng độ ban đầu của sucrose là $C_{A_0} = 1 \text{ mol/m}^3$ và của sucrase là $C_{E_0} = 0,01 \text{ mol/m}^3$. Quá trình được thực hiện trong bình gián đoạn và nồng độ được xác định theo thời gian như sau:

t, h	2	6	10
$C_A, \text{mol/m}^3$	0,68	0,16	0,006

Tìm phương trình vận tốc cho phản ứng trên.

11.3. Carbohydrat A phân hủy do enzym E. Chúng ta nghi ngờ carbohydrat B có ảnh hưởng lên phản ứng phân hủy trên. Để khảo sát phản ứng, theo dõi nồng độ của A, B và E theo lưu lượng qua một bình phản ứng liên tục có $V = 240 \text{ cm}^3$, ta được bảng số liệu sau:

$C_{A_0}, \text{mol/m}^3$	$C_A, \text{mol/m}^3$	$C_{B_0}, \text{mol/m}^3$	$C_{E_0}, \text{mol/m}^3$	$v, \text{cm}^3/\text{ph}$
200	50	0	12,5	80
900	300	0	5	24
1200	800	0	5	48
700	33,3	33,3	33,3	24
200	80	33,3	10	80
900	500	33,3	20	120

a) Tìm phương trình vận tốc cho phản ứng phân hủy trên?

b) Vai trò của B trong phản ứng phân hủy là gì?

11.4. E. Coli phát triển trên lactose trong bình lên men liên tục có $V = 1$ lít với các lưu lượng nhập liệu khác nhau có $C_{A_0} = 160 \text{ mg lactose/lít}$.

Kết quả ghi nhận được ghi nhận như sau:

$v, \text{ lít/h}$	$C_A, \text{ mg/lít}$	Nồng độ tế bào, tương đối
0,2	4	15,6
0,4	10	15
0,8	40	12
1,0	100	6

Tìm phương trình vận tốc.

11.5. E. Coli phát triển trên mannitol theo phương trình động học sau:

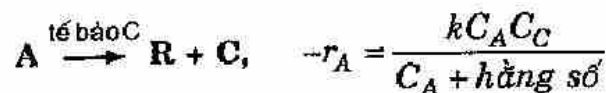
$$r_C = \frac{1,2C_A \cdot C_C}{C_A + 2}$$

với $C_A = \text{g mannitol/m}^3$; $\varphi(C/A) = 0,1 \text{ g tế bào/g mannitol}$

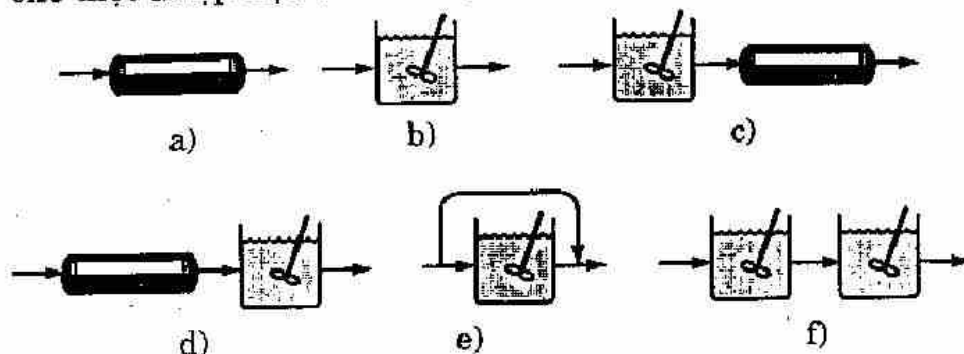
Xác định nồng độ tế bào trong dòng ra bình lên men khi lưu lượng nhập liệu là $1 \text{ m}^3/\text{h}$, nồng độ dung dịch mannitol $C_{A_0} = 6 \text{ g/m}^3$, lần lượt cho vào hai bình lên men liên tục có:

a) $V_k = 5 \text{ m}^3$ và b) $V_k = 1 \text{ m}^3$.

11.6. Phương trình động học Monod được dùng để biểu diễn cho phản ứng sau:



Mô hình thiết bị nào sau đây sử dụng là tối ưu, mô hình nào không nên sử dụng? (Tối ưu với ý nghĩa thể tích bình cực tiểu cho một nhập liệu cho trước).



Tài liệu tham khảo

1. Octave Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, 1999.
2. H. Sott Fogler, *Elements of chemical Reaction Engineering*, International Student edition, 1989.
3. J. M. Smith, *Chemical Reaction Kinetics*, Mc. Graw Hill, 1970.
4. K. G. Denbigh, *Chemical Reator Theory*, Cambridge University Press, 1966.
5. I. Mukhlyonov và các tác giả, *The theoretical Foundations of Chemical Technology*, Mir Publisher Moscow, 1979.
6. Stanley M. Walas, *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, International Student edition, 1969.

QUÁ TRÌNH VÀ THIẾT BỊ CÔNG NGHỆ HÓA HỌC VÀ THỰC PHẨM TẬP 4 - KỸ THUẬT PHẢN ỨNG

Vũ Bá Minh

**NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
KP 6, P. Linh Trung, Q. Thủ Đức, TPHCM
Số 3 Công trường Quốc tế, Q.3, TPHCM
ĐT: 38239172, 38239170
Fax: 38239172; Email: vnuhp@vnuhcm.edu.vn**

☆☆☆

Chịu trách nhiệm xuất bản

TS HUỖNH BÁ LÂN

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm về tác quyền
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA – ĐHQG TPHCM

Biên tập

PHẠM VĂN THỊNH

Sửa bản in

PHẠM THỊ ANH TÚ

Trình bày bìa

TRƯƠNG NGỌC TUẤN

In tái bản 1.000 cuốn, khổ 16 x 24 cm

Số đăng ký KHXB: 126-2013/CXB/111-07/ĐHQG-TPHCM

Quyết định xuất bản số: 328/QĐ-ĐHQG-TPHCM/TB

ngày 21/6/2013 của Nhà xuất bản ĐHQG TPHCM

In tại Xưởng in Đại học Bách khoa - ĐHQG TP.HCM

Nộp lưu chiểu tháng 8 năm 2013.

