

Giáo trình kỹ thuật thiết bị phản ứng hóa học



PHẦN II : THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

I ĐẠI CƯƠNG

1.1 PHÂN LOẠI THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

Dựa vào cách phân loại các phản ứng hóa học mà người ta phân loại các thiết bị phản ứng như sau :

1.1.a Theo pha của hệ

- Theo bản chất pha : thiết bị phản ứng pha khí, lỏng hoặc rắn ;
- Theo số pha :
 - thiết bị phản ứng một pha (đồng thể) : pha khí hoặc lỏng,
 - thiết bị phản ứng nhiều pha (dị thể) :
 - thiết bị phản ứng hai pha : khí-lỏng, lỏng-lỏng, khí-rắn, lỏng-rắn
 - thiết bị phản ứng ba pha : khí-lỏng-rắn.
- Theo trạng thái pha : thiết bị phản ứng pha liên tục hoặc pha phân tán

1.1.b Điều kiện tiến hành quá trình

- Theo phương thức làm việc:
 - thiết bị phản ứng gián đoạn
 - liên tục
 - bán liên tục
- Theo điều kiện nhiệt
 - thiết bị phản ứng đẳng nhiệt
 - đoạn nhiệt

1.1.c Theo điều kiện thủy động

- Theo chiều chuyển động của các pha :
 - thiết bị phản ứng xuôi dòng, ngược dòng hoặc dòng chéo nhau
 - thiết bị phản ứng dọc trục hoặc xuyên tâm
- Theo chế độ chuyển động :
 - thiết bị phản ứng dạng ống ;
 - thiết bị phản ứng khuấy trộn hoàn toàn
 - thiết bị phản ứng nhiều ngăn.
- Theo trạng thái tầng xúc tác :
 - thiết bị phản ứng tầng xúc tác cố định ;
 - thiết bị phản ứng tầng xúc tác di động ;

- thiết bị phản ứng tầng sôi ;
- thiết bị phản ứng tầng xúc tác kéo theo

1.2 PHÂN LOẠI CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG THEO PHƯƠNG THỨC LÀM VIỆC

Tùy thuộc vào phương thức làm việc, người ta chia thiết bị phản ứng thành 3 loại :

1.2.a Thiết bị phản ứng gián đoạn :

- Định nghĩa : là thiết bị phản ứng làm việc theo từng mẻ, nghĩa là các thành phần tham gia phản ứng và các chất phụ gia (dung môi, chất trợ) hoặc các chất xúc tác được đưa tất cả vào thiết bị ngay từ thời điểm đầu. Sau thời gian nhất định, khi phản ứng đã đạt được độ chuyển hóa yêu cầu, người ta cho dừng thiết bị và tháo sản phẩm ra.
- Ưu điểm :
 - Tính linh động cao : có thể dùng thiết bị đó để thực hiện các phản ứng khác nhau tạo ra các sản phẩm khác nhau
 - Đạt độ chuyển hóa cao do có thể khống chế thời gian phản ứng theo yêu cầu
 - Chi phí đầu tư thấp do ít phải trang bị các thiết bị điều khiển tự động
- Nhược điểm :
 - Năng suất thấp do thời gian một chu kỳ làm việc dài : đòi hỏi thời gian nạp liệu, đốt nóng, làm nguội, tháo sản phẩm và làm sạch thiết bị
 - Mức độ cơ giới hóa và tự động hóa thấp
 - Khó điều chỉnh và khống chế quá trình do tính bất ổn định của phương thức làm việc gián đoạn
 - Mức độ gây độc hại hoặc nguy hiểm đối với người sản xuất cao hơn do mức độ tự động hóa thấp, người công nhân phải tiếp xúc nhiều hơn với các hóa chất
- Phạm vi ứng dụng :
 - Chỉ thích hợp với các phân xưởng năng suất nhỏ
 - Phục vụ cho mục đích sản xuất nhiều loại sản phẩm khác nhau trong cùng một thiết bị

1.2.b Thiết bị phản ứng liên tục :

- Định nghĩa : là thiết bị mà trong đó các chất tham gia phản ứng được đưa liên tục vào thiết bị và sản phẩm cũng được lấy ra liên tục. Sau thời gian khởi động thì nhiệt độ, áp suất, lưu lượng và nồng độ các chất tham gia phản ứng không thay đổi theo thời gian, thiết bị làm việc ở trạng thái ổn định
- Ưu điểm :
 - Có khả năng cơ giới hóa và tự động hóa cao
 - năng suất cao do không tốn thời gian nạp liệu và tháo sản phẩm
 - chất lượng sản phẩm ổn định do tính ổn định của quá trình
- Nhược điểm :

- Chi phí đầu tư cao, trước hết là do đòi hỏi phải trang bị các thiết bị tự động điều khiển để đảm bảo tính ổn định của quá trình
- Tính linh động thấp, ít có khả năng thực hiện các phản ứng khác nhau, tạo các sản phẩm khác nhau
- Phạm vi ứng dụng : thiết bị phản ứng liên tục được sử dụng thích hợp cho các quá trình sản xuất với năng suất lớn, chất lượng sản phẩm đảm bảo

1.2.c Thiết bị phản ứng bán liên tục :

- Định nghĩa : là thiết bị mà trong đó có thành phần chất tham gia phản ứng đưa vào gián đoạn còn các chất khác đưa vào liên tục. Sản phẩm có thể lấy ra gián đoạn hay liên tục
- Phạm vi ứng dụng : được thực hiện đối với những quá trình không có khả năng thực hiện theo phương thức liên tục, còn nếu thực hiện theo phương thức gián đoạn lại cho năng suất thấp
- ⇒ Khi tính toán thiết kế thiết bị phản ứng phải dựa trên yêu cầu của sản xuất (năng suất và chất lượng sản phẩm). Trên cơ sở các phương trình cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt - là những phương trình toán học mô tả quan hệ giữa các thông số động học, nhiệt động và các điều kiện thực hiện quá trình với các thông số đặc trưng cho kích thước hình học của thiết bị như thể tích, chiều dài thiết bị, thời gian lưu, ... từ đó có thể tính toán các kích thước cơ bản của thiết bị.

1.3 NHIỆM VỤ THIẾT KẾ THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

- Thiết kế một thiết bị phản ứng là xác định kích thước của thiết bị đó để đạt được hiệu suất thu sản phẩm mong muốn, đồng thời xác định nhiệt độ, áp suất và thành phần của hỗn hợp phản ứng ở điều kiện vận hành tại các phần khác nhau của thiết bị.
- Các số liệu cần thiết hay còn gọi là điều kiện thiết kế bao gồm :
 - Các dữ liệu ban đầu của dòng nguyên liệu như : lưu lượng, nhiệt độ, áp suất, thành phần các chất tham gia phản ứng, ...
 - Chế độ vận hành của thiết bị : gián đoạn hoặc liên tục, đoạn nhiệt hoặc đẳng nhiệt, ...
 - Yêu cầu về năng suất và chất lượng sản phẩm.
- Thiết kế tối ưu dựa trên nguyên liệu, chi phí ban đầu, chi phí vận hành và giá trị thương mại của sản phẩm cuối cùng

1.4 CÂN BẰNG VẬT CHẤT VÀ CÂN BẰNG NHIỆT TỔNG QUÁT

1.4.a Cân bằng vật chất

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{nhập vào phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{rời khỏi phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{phản ứng trong} \\ \text{phân tổ thể tích} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{còn lại trong} \\ \text{phân tổ thể tích} \end{array} \right\} \quad (\text{III-1})$$

- Hai số hạng đầu tiên biểu diễn khối lượng tác chất vào và ra khỏi phân tổ thể tích trong khoảng thời gian Δt ;
- Số hạng thứ ba phụ thuộc vào vận tốc phản ứng trong phân tổ thể tích ΔV và có dạng $r \cdot \Delta V \cdot \Delta t$ với r - phương trình vận tốc phản ứng hóa học khi không có trở lực vật lý (gradient nhiệt độ hoặc nồng độ)
- Số hạng thứ tư biểu diễn lượng tác chất còn lại trong phân tổ thể tích ΔV sau khoảng thời gian Δt phản ứng ;
- phương trình (5-1) có thể tính theo khối lượng hoặc theo mol.

I.4.b Cân bằng nhiệt

- Cân bằng nhiệt nhằm mục đích xác định nhiệt độ tại mỗi điểm trong thiết bị phản ứng (hay tại mỗi thời điểm nếu thiết bị hoạt động gián đoạn) để xác định đúng vận tốc tại điểm đó.
- Trong một phân tổ thể tích ΔV và một phân tổ thời gian Δt , phương trình cân bằng nhiệt tổng quát cho thiết bị phản ứng là :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Nhiệt do tác chất} \\ \text{mang vào phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Nhiệt do tác chất} \\ \text{mang ra khỏi} \\ \text{phân tổ thể tích} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Nhiệt trao đổi} \\ \text{với môi trường} \\ \text{bên ngoài} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Nhiệt tích tụ} \\ \text{lại trong phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} \quad (\text{III-2})$$

- Dạng của phương trình (III-1) và (III-2) phụ thuộc vào loại thiết bị phản ứng và phương pháp vận hành. Trong nhiều trường hợp, một hoặc nhiều số hạng của phương trình trên sẽ không có. Quan trọng hơn là khả năng giải các phương trình còn phụ thuộc vào các giả thiết về điều kiện khuấy trộn hay khuếch tán trong thiết bị phản ứng. Điều này giải thích ý nghĩa của việc phân loại thiết bị phản ứng thành 2 dạng chính : dạng khuấy trộn và dạng ống.

II MÔ TẢ MỘT SỐ DẠNG THIẾT BỊ PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ CƠ BẢN

II.1 Thiết bị phản ứng liên tục

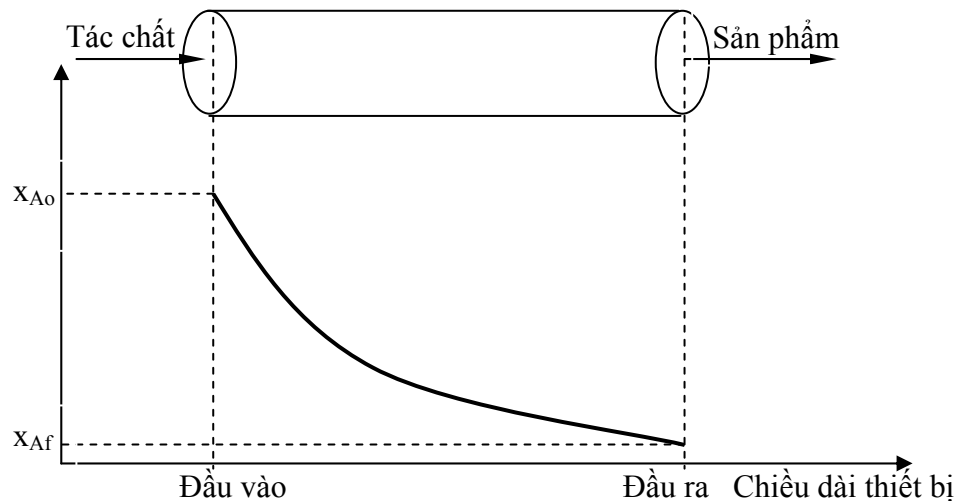
Đối với dạng thiết bị này, ta phân thành 2 loại cơ bản :

II.1.a Thiết bị phản ứng dạng ống :

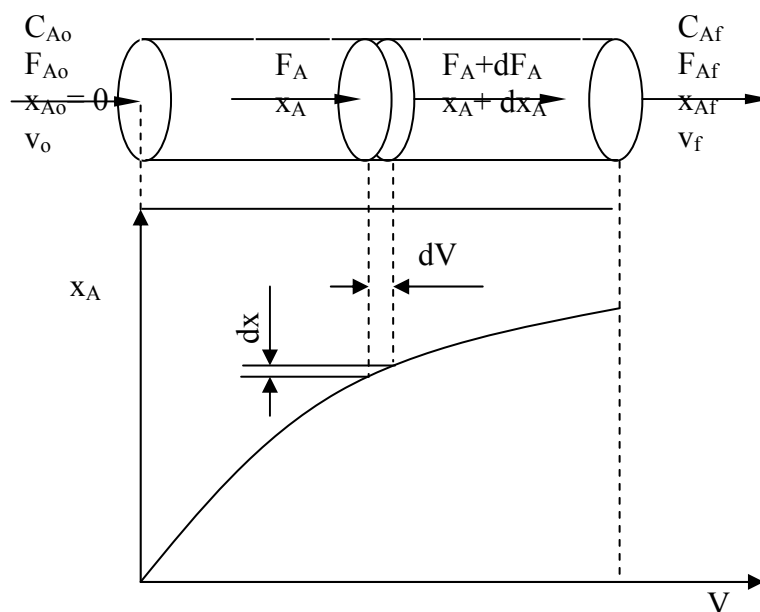
- Trong thiết bị phản ứng dạng ống, nguyên liệu được nhập vào một đầu của ống hình trụ và dòng sản phẩm ra ở đầu kia ;

- Do thiết bị dạng này thường hoạt động ở trạng thái ổn định, không có sự khuấy trộn theo phương dọc trục nên tính chất của dòng chảy thay đổi từ điểm này đến điểm khác chỉ do quá trình phản ứng. Vì vậy, người ta giả thiết rằng trong thiết bị dạng này, tính chất của các phân tử trên cùng một tiết diện là như nhau và không thay đổi theo thời gian ;
- Chúng ta có sơ đồ đơn giản của thiết bị phản ứng dạng ống như hình vẽ bên dưới. Từ đó có thể biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ tác chất được xét vào chiều dài của thiết bị phản ứng là một đường cong liên tục và giảm dần từ đầu vào đến đầu ra của thiết bị.

Sơ đồ đơn giản của thiết bị phản ứng dạng ống



- Thiết bị phản ứng dạng này thường sử dụng 1 trong 3 loại tầng xúc tác sau : tầng xúc tác cố định, di động và kéo theo.
- Về phương diện động học, chúng ta có thể mô tả thiết bị phản ứng dạng ống theo sơ đồ sau :



- Phương trình (III-1) và (III-2) có thể được viết cho một đơn nguyên thể tích ΔV :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{nhập vào phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{rời khỏi phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{phản ứng trong} \\ \text{phân tổ thể tích} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{còn lại trong} \\ \text{phân tổ thể tích} \end{array} \right\} \quad (\text{III-1})$$

- Đối với phương trình (III-1) :

- Số hạng thứ nhất là $F_{A_0} \cdot (1 - x_A) \cdot \Delta t$;
- Nếu độ chuyển hóa khi ra khỏi phân tổ thể tích là $x_A + \Delta x_A$ thì số hạng thứ hai là : $F_{A_0} \cdot (1 - x_A - \Delta x_A) \cdot \Delta t$;
- Số hạng thứ ba là $(-r_A) \cdot \Delta V \cdot \Delta t$;
- Số hạng thứ tư bằng 0 vì quá trình ở trạng thái ổn định.

Vậy phương trình (5-1) được viết là :

$$F_{A_0} \cdot (1 - x_A) \cdot \Delta t - F_{A_0} \cdot (1 - x_A - \Delta x_A) \cdot \Delta t - (-r_A) \cdot \Delta V \cdot \Delta t = 0$$

Hay : $F_{A_0} \cdot \Delta x_A - (-r_A) \cdot \Delta V = 0$

Chia 2 vế cho ΔV và lấy giới hạn khi cho $\Delta V \rightarrow 0$, ta có :

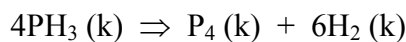
$$\frac{dx_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{A_0}}$$

Vì F_{A_0} là lưu lượng ban đầu của tác chất nên không đổi, lấy tích phân theo x_A từ x_{A1} đến x_{A2} ta có :

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (\text{VI-1})$$

Ví dụ 1 :

Phản ứng phân hủy pha khí đồng thể ở 650°C :



Đây là phản ứng bậc một với phương trình vận tốc là : $(-r_{\text{PH}_3}) = (10 \text{ h}^{-1}) C_{\text{PH}_3}$

Tim thể tích bình phản ứng dạng ống hoạt động ở 650°C và 4,6 at để đạt độ chuyển hóa là 80% với lưu lượng dòng nguyên liệu phosphin tinh chất ban đầu là 2 kmol/h.

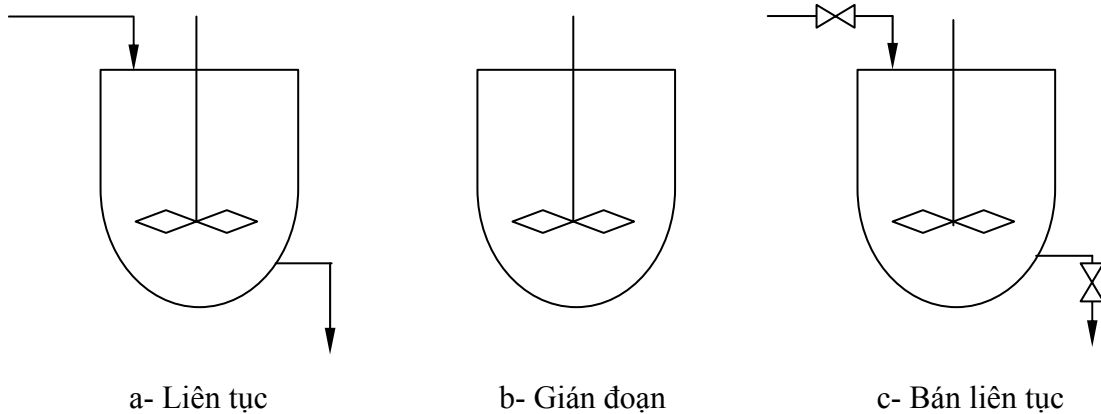
Ví dụ 2 :

Xác định thể tích thiết bị phản ứng dạng ống để sản xuất 30 000 tấn étylène/ năm từ quá trình nhiệt phân (pyrolyse) étane nguyên chất. Biết :

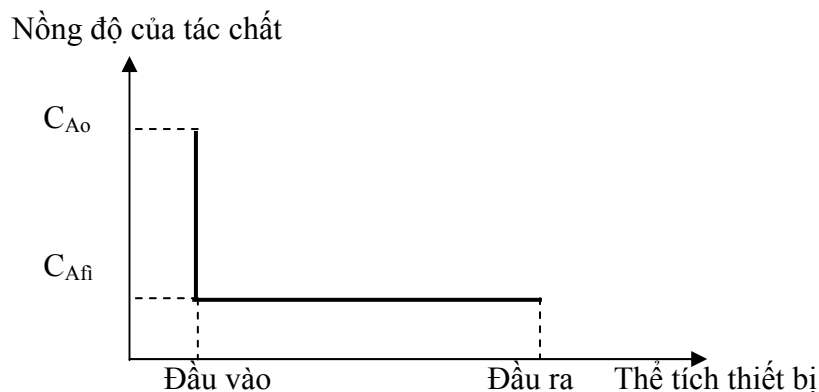
- Phản ứng bậc một, không thuận nghịch ;
- Độ chuyển hóa đạt 80% ;
- Thiết bị phản ứng đẳng nhiệt vận hành ở 1100°C và 6 at ;
- Ở 1000K, hằng số vận tốc $k = 0,072 \text{ s}^{-1}$ và năng lượng hoạt hoá của phản ứng là 82 kcal/gmol.

II.1.b Thiết bị phản ứng dạng khuấy trộn lý tưởng

- Có 3 cách vận hành : liên tục (ổn định) , gián đoạn và bán liên tục.



- Được đặc trưng bằng quá trình khuấy trộn là hoàn toàn, do đó hỗn hợp phản ứng đồng nhất về nhiệt độ và thành phần trong tất cả các phần của thiết bị và giống dòng ra của sản phẩm. Điều này có ý nghĩa là phân tố thể tích ΔV trong các phương trình cân bằng có thể được lấy là thể tích V của toàn thiết bị.
- Người ta giả thiết rằng ở đầu vào của thiết bị phản ứng, nồng độ của tác chất giảm một cách đột ngột và đúng bằng nồng độ của mọi điểm trong toàn thể tích của thiết bị và nồng độ của dòng sản phẩm ra. Ta có thể biểu diễn sự thay đổi nồng độ của tác chất từ đầu vào đến đầu ra của thiết bị là một đường gấp khúc như sau :



II.1.b.1 Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định :

- Xét trường hợp đơn giản chỉ có một dòng nhập liệu và một dòng sản phẩm và tính chất của các dòng này không thay đổi theo thời gian, như vậy :
 - Hai số hạng đầu trong phương trình cân bằng là không đổi : Lượng tác chất nhập vào thể tích V của thiết bị phản ứng là $F_{A_0}(1-x_{A_0}).\Delta t$ và lượng tác chất ra khỏi thiết bị phản ứng là $F_{A_0}(1-x_{A_f}).\Delta t$;
 - Vì hỗn hợp phản ứng trong bình có nhiệt độ và thành phần đồng nhất, nên vận tốc phản ứng là không đổi và được xác định với nhiệt độ và thành phần của dòng sản phẩm và bằng $(-r_A).V.\Delta t$;
 - Vì thiết bị phản ứng hoạt động liên tục và ổn định nên không có sự tích tụ tác chất trong thiết bị, vì vậy số hạng thứ tư bằng 0 ;
- Vậy phương trình vật chất viết cho thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định trong khoảng thời gian Δt là :

$$F_{A_0}(1-x_{A_0}).\Delta t - F_{A_0}(1-x_{A_f}).\Delta t - (-r_A).V.\Delta t = 0$$

Hay :

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{V}{vC_{A_0}} = \frac{x_{A_f} - x_{A_0}}{(-r_A)_f} \quad (\text{IV} - 2)$$

trong đó : x_{A_0} và x_{A_f} - Độ chuyển hóa của tác chất trước khi vào thiết bị và sau khi ra khỏi thiết bị ;

v - lưu lượng của dòng nguyên liệu (l/h)

Nếu dòng nguyên liệu chứa cấu tử A hoàn toàn chưa chuyển hóa, nghĩa là $x_{A_0} = 0$ thì :

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{x_{A_f}}{(-r_A)_f} \quad (\text{IV} - 3)$$

- Để xác định nhiệt độ của dòng sản phẩm nhằm tính vận tốc phản ứng, ta tính phương trình cân bằng nhiệt cho toàn thể tích hỗn hợp phản ứng V. Muốn vậy, trước hết ta chọn trạng thái chuẩn (nhiệt độ, áp suất, thành phần) để tính enthalpie.
 - Giả sử enthalpie (J/kg) so với trạng thái chuẩn của dòng nguyên liệu là H_0 và của dòng sản phẩm là H_f . Gọi m là tổng lưu lượng của dòng nguyên liệu (kg/s) (cũng chính bằng tổng lưu lượng của dòng sản phẩm). Do vậy, số hạng thứ nhất và thứ hai của phương trình cân bằng nhiệt sẽ là $m.H_0.\Delta t$ và $m.H_f.\Delta t$;
 - Số hạng thứ ba là nhiệt trao đổi với môi trường bên ngoài được biểu diễn theo nhiệt độ môi trường ngoài T_n , nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng T_f , hệ số truyền nhiệt tổng quát K và diện tích bề mặt truyền nhiệt S với biểu thức :

$$K.S (T_n - T_f). \Delta t$$

- Số hạng thứ tư bằng 0.

- Vậy phương trình cân bằng nhiệt là :

$$m.H_0.\Delta t - m.H_f.\Delta t + K.S (T_n - T_f). \Delta t = 0$$

Hay :

$$m (H_0 - H_f) + K.S (T_n - T_f) = 0 \quad (\text{IV} - 4)$$

- Nhiệt phản ứng ΔH_R và vận tốc phản ứng ($-r_A$) không xuất hiện trực tiếp trong (IV-4) nhưng ảnh hưởng của các đại lượng này được phản ánh trong sự sai biệt về enthalpie giữa dòng nguyên liệu và dòng sản phẩm theo công thức :

$$H_f - H_0 = C_p (T_f - T_0) + (x_{Af} - x_{A0}) \cdot \Delta H_R \cdot F_{A0} / m \quad , \text{kJ/kg} \quad (\text{IV-5})$$

Thay $(x_{Af} - x_{A0})$ từ phương trình (IV-2) vào (IV-5), ta được :

$$H_f - H_0 = C_p (T_f - T_0) + (-r_A) \cdot \Delta H_R \cdot V / m \quad (\text{IV-6})$$

- Kết hợp (IV-4) và (IV-5), ta được :

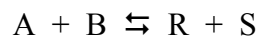
$$m (T_0 - T_f) C_p - (x_{Af} - x_{A0}) \cdot \Delta H_R \cdot F_{A0} + K \cdot S (T_n - T_f) = 0 \quad (\text{IV-7})$$

- Kết hợp (IV-4) và (IV-6), ta được :

$$m (T_0 - T_f) C_p - (-r_A) \cdot \Delta H_R \cdot V + K \cdot S (T_n - T_f) = 0 \quad (\text{IV-8})$$

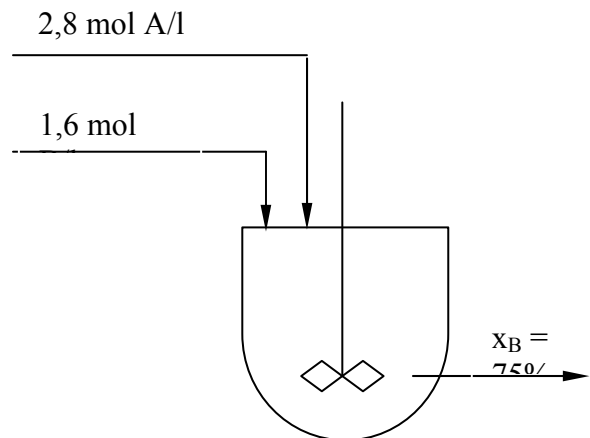
Ví dụ 1 :

Xét phản ứng pha lỏng, thuận nghịch :



với $k_1 = 7$ lít/mol.ph và $k_2 = 3$ lít/mol.ph được thực hiện trong bình phản ứng dạng khuấy trộn hoạt động ổn định có thể tích 120 lít.

Hai dòng nguyên liệu : một dòng chứa 2,8mol A/l, một dòng chứa 1,6mol B/l được đưa vào bình phản ứng với lưu lượng thể tích bằng nhau để đạt độ chuyển hóa của B giới hạn là 75%. Xác định lưu lượng của mỗi dòng.



Ví dụ 2 :

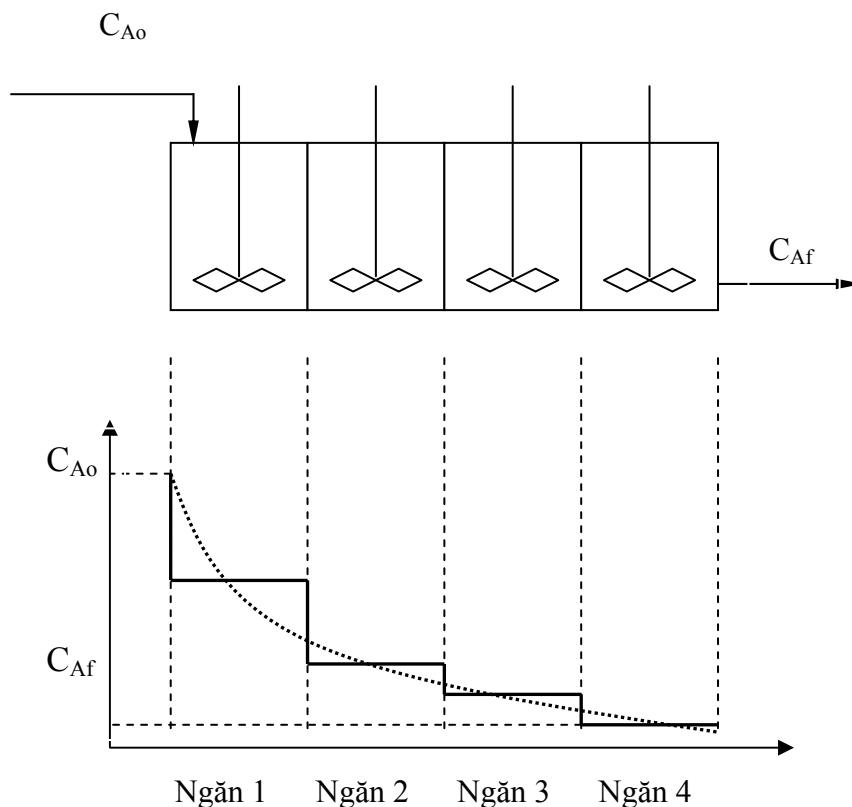
Từ số liệu thực nghiệm sau đây, tìm phương trình vận tốc phù hợp cho phản ứng phân hủy pha khí : $A \Rightarrow R + S$ xảy ra đẳng nhiệt, đẳng áp trong thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định :

Thí nghiệm số	1	2	3	4	5
$\tau = \frac{V}{v}$, ph	0,423	5,10	13,5	44,0	192
x_A (với $C_{A0} = 0,002$ mol/l)	0,22	0,63	0,75	0,88	0,96

với τ là thời gian phản ứng

II.1.c Thiết bị phản ứng nhiều ngăn (étagé)

- Đặc điểm :
 - vận hành liên tục ;
 - gồm nhiều ngăn, mỗi ngăn có lắp cánh khuấy để khuấy trộn liên tục và hỗn hợp phản ứng sẽ chuyển động từ ngăn đầu đến ngăn cuối nhờ chảy tràn. Vì vậy có thể xem đây là hệ nhiều bình phản ứng khuấy trộn liên tục mắc nối tiếp và nồng độ của tác chất trong mỗi ngăn là như nhau và giảm dần từ ngăn đầu đến ngăn cuối. Hay nói một cách khác độ chuyển hóa của tác chất trong mỗi ngăn là như nhau nhưng tăng dần từ ngăn đầu đến ngăn cuối.
- Nếu số ngăn tăng đến vô cực thì thể tích v_i của mỗi ngăn sẽ giảm đến tối thiểu sao cho tổng thể tích là không đổi. Lúc đó, sự biến thiên nồng độ của tác chất giữa hai ngăn liên tiếp nhau là rất bé và ta có thể vẽ một đường liên tục thay cho đường gấp khúc để biểu diễn sự biến thiên nồng độ của tác chất từ ngăn đầu đến ngăn cuối. Do đó, dạng thiết bị phản ứng này được xem là dạng trung gian giữa thiết bị phản ứng dạng ống và dạng khuấy trộn liên tục.
- Sơ đồ :

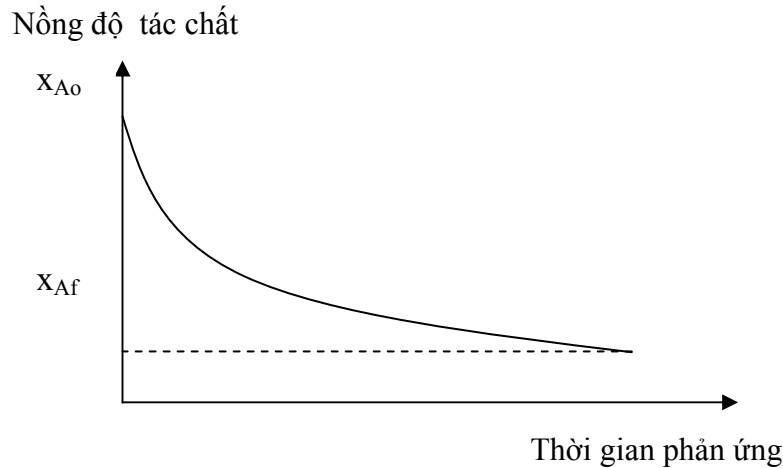


Ta sẽ xét dạng thiết bị phản ứng này trong phần nhiều bình phản ứng khuấy trộn liên tục.

II.2 Thiết bị phản ứng gián đoạn

II.2.a Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động gián đoạn :

- Đặc điểm :
 - Trong quá trình hoạt động gián đoạn không có dòng vào và dòng ra ;
 - Các tính chất của hỗn hợp phản ứng sẽ thay đổi : nồng độ của tác chất giảm dần và độ chuyển hóa tăng dần theo thời gian .



- Vì vậy, trong phương trình cân bằng vật chất :
 - Hai số hạng đầu tiên bằng không ;
 - Lượng chất tham gia phản ứng trong khoảng thời gian Δt là $(-r_A).V.\Delta t$;
 - Gọi ΔN_A là số mol A tích lũy trong hỗn hợp phản ứng trong khoảng thời gian Δt ;
- Vậy phương trình cân bằng vật chất được viết là :

$$-(-r_A).V.\Delta t = \Delta N_A$$

- Ta chia cả hai vế cho Δt và lấy giới hạn khi $\Delta t \rightarrow 0$:

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

$$-(-r_A)V = \frac{d[N_{A_0}(1-x_A)]}{dt} = -N_{A_0} \frac{dx_A}{dt}$$

$$(-r_A)V = N_{A_0} \frac{dx_A}{dt} \quad (\text{IV - 9})$$

Sắp xếp lại và lấy tích phân, ta được :

$$t = N_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V} \quad (\text{IV - 10})$$

Đây là phương trình tổng quát xác định thời gian cần thiết để đạt độ chuyển hóa của tác chất là x_A trong quá trình đẳng nhiệt hoặc không đẳng nhiệt. Thể tích của hỗn hợp phản

ứng và vận tốc phản ứng vẫn nằm trong dấu tích phân bởi vì nói chung cả hai đại lượng này thay đổi theo thời gian.

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

$$t = \frac{N_{A_0}}{V} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (\text{IV - 11})$$

Còn đối với các phản ứng trong đó hỗn hợp phản ứng thay đổi thể tích tỉ lệ với độ chuyển hóa thì :

$$t = N_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V_0(1 + \alpha_A x_A)} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)(1 + \alpha_A x_A)} \quad (\text{IV - 12})$$

Các phương trình (IV-9), (IV-10), (IV-11), (IV-12) đều có thể áp dụng cho cả trường hợp đẳng nhiệt và không đẳng nhiệt. Trong trường hợp không đẳng nhiệt, ta phải thiết lập phương trình cân bằng nhiệt.

Trong trường hợp này :

- Hai số hạng đầu của phương trình bằng không ;
- Nhiệt trao đổi với môi trường bên ngoài : $K.S.(T_n - T_f). \Delta t$;
- Nhiệt tích tụ trong hỗn hợp phản ứng được biểu diễn bằng sự biến đổi năng lượng theo thời gian do sự biến đổi thành phần và nhiệt độ của hỗn hợp :
 - Nhiệt tích tụ từ sự biến đổi thành phần là do nhiệt phản ứng và được tính bằng : $(\Delta H^0_R).(-r_A).V.\Delta t$;
 - Nhiệt tích tụ từ sự biến đổi nhiệt độ ΔT (trong khoảng thời gian Δt) là $m.C_p.\Delta T$ với m - khối lượng của hỗn hợp phản ứng
 C_p - nhiệt dung riêng của hỗn hợp phản ứng

- Vậy phương trình cân bằng nhiệt được viết là :

$$K.S.(T_n - T_f).\Delta t = (\Delta H^0_R).(-r_A).V.\Delta t + m.C_p.\Delta T$$

Ta chia cả hai vế cho Δt và lấy giới hạn khi $\Delta t \rightarrow 0$, ta được :

$$m.C_p \cdot \frac{dT}{dt} = -(-r_A).\Delta H^0_R.V + K.S.(T_n - T_f) \quad (\text{IV - 13})$$

Ví dụ :

Ông C.E. Lees và D.F.Othmer đã nghiên cứu phản ứng tạo ester acetat butyl trong một bình phản ứng hoạt động gián đoạn ở 100°C với chất xúc tác là acide sulfuric. Dòng nguyên liệu ban đầu chứa 4,97 mol butanol / mol acide acetic. Phương trình vận tốc ở điều kiện trên được xác định là : $(-r_A) = k C_A^2$

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

C_A - nồng độ của acide acetic, mol/ml

Hằng số vận tốc phản ứng ở điều kiện trên là $k = 17,4$ ml/mol.ph ;

Khối lượng riêng ở 100°C của :

Acide acetic = 0,958 g/ml

Butanol = 0,742 g/ml

Ester acetat butyl = 0,796 g/ml

Mặc dầu khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng thay đổi theo độ chuyển hóa nhưng do sử dụng lượng thừa butanol nên sự thay đổi này bé. Do đó, giả sử khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng không đổi và bằng 0,75 g/ml.

- a- Tính thời gian cần thiết để đạt độ chuyển hóa của tác chất giới hạn là 50% ;
- b- Xác định khối lượng hỗn hợp nguyên liệu ban đầu cần nạp vào bình phản ứng để đạt năng suất trung bình thu ester là 100 kg/h và xác định thể tích bình phản ứng. Biết rằng thời gian gián đoạn giữa hai mẻ là 30 phút.

III ÁP DỤNG PHƯƠNG TRÌNH THIẾT KẾ

- Để thực hiện một phản ứng theo những điều kiện cho trước, chúng ta có thể dùng nhiều loại thiết bị phản ứng khác nhau như : thiết bị phản ứng dạng ống, thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động liên tục hoặc gián đoạn hoặc hệ nhiều thiết bị phản ứng mắc nối tiếp hoặc song song.
- Hai thông số thiết kế ảnh hưởng đến tính kinh tế của quá trình là thể tích của thiết bị phản ứng và hiệu suất thu các sản phẩm. Với một thiết bị phản ứng có kết cấu và thể tích thích hợp sẽ cho hiệu suất thu sản phẩm chính cực đại, đồng thời hạn chế lượng sản phẩm phụ là cực tiểu.
- Trong chương này, ta sẽ so sánh các phương án thiết kế thiết bị phản ứng khác nhau cho thiết bị đơn hoặc cho hệ nhiều thiết bị phản ứng.

III.1 SO SÁNH CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG ĐƠN

III.1.a Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định và thiết bị phản ứng dạng ống với phản ứng bậc một và bậc hai

- Dạng phương trình vận tốc tổng quát :

$$(-r_A) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = kC_A^n$$

với n biến đổi bất kỳ từ 0 ÷ 3

- Với hai dạng thiết bị phản ứng này, độ chuyển hóa là hàm của lưu lượng nguyên liệu, thành phần nguyên liệu, bậc phản ứng và hệ số biến đổi thể tích.
- Ta tính thời gian lưu \mathfrak{T} đối với thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định :

$$\mathfrak{T}_{kh} = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0} \cdot V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} \cdot x_A}{(-r_A)} = \frac{1}{k \cdot C_{A0}^{n-1}} \cdot \frac{x_A \cdot (1 + \alpha x_A)^n}{(1 - x_A)^n}$$

- Đối với thiết bị phản ứng dạng ống :

$$\mathfrak{T}_0 = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0} \cdot V}{F_{A0}} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \frac{1}{k \cdot C_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{(1 + \alpha x_A)^n dx_A}{(1 - x_A)^n}$$

Chia hai phương trình, về theo về ta được :

$$\frac{(\mathfrak{T} \cdot C_{A0}^{n-1})_{kh}}{(\mathfrak{T} \cdot C_{A0}^{n-1})_0} = \frac{\left(\frac{C_{A0}^n \cdot V}{F_{A0}} \right)_{kh}}{\left(\frac{C_{A0}^n \cdot V}{F_{A0}} \right)_0} = \frac{\left[x_A \cdot \frac{(1 + \alpha x_A)^n}{(1 - x_A)^n} \right]_{kh}}{\left[\int_0^{x_A} \frac{(1 + \alpha x_A)^n}{(1 - x_A)^n} dx_A \right]_0} \quad (V-1)$$

Nếu khối lượng riêng không đổi, thể tích sẽ không đổi và $\alpha = 0$, ta có :

$$\frac{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{kh}}{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{\delta}} = \frac{\left[\frac{x_A}{(1-x_A)^n} \right]_{kh}}{\left[\int_0^{x_A} \frac{1}{(1-x_A)^n} dx_A \right]_{\delta}}$$

Lấy tích phân, với $n \neq 1$:

$$\frac{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{kh}}{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{\delta}} = \frac{\left[\frac{x_A}{(1-x_A)^n} \right]_{kh}}{-\frac{1}{1-n} \left[(1-x_A)^{n-1} \right]_{\delta}} \quad (V-2)$$

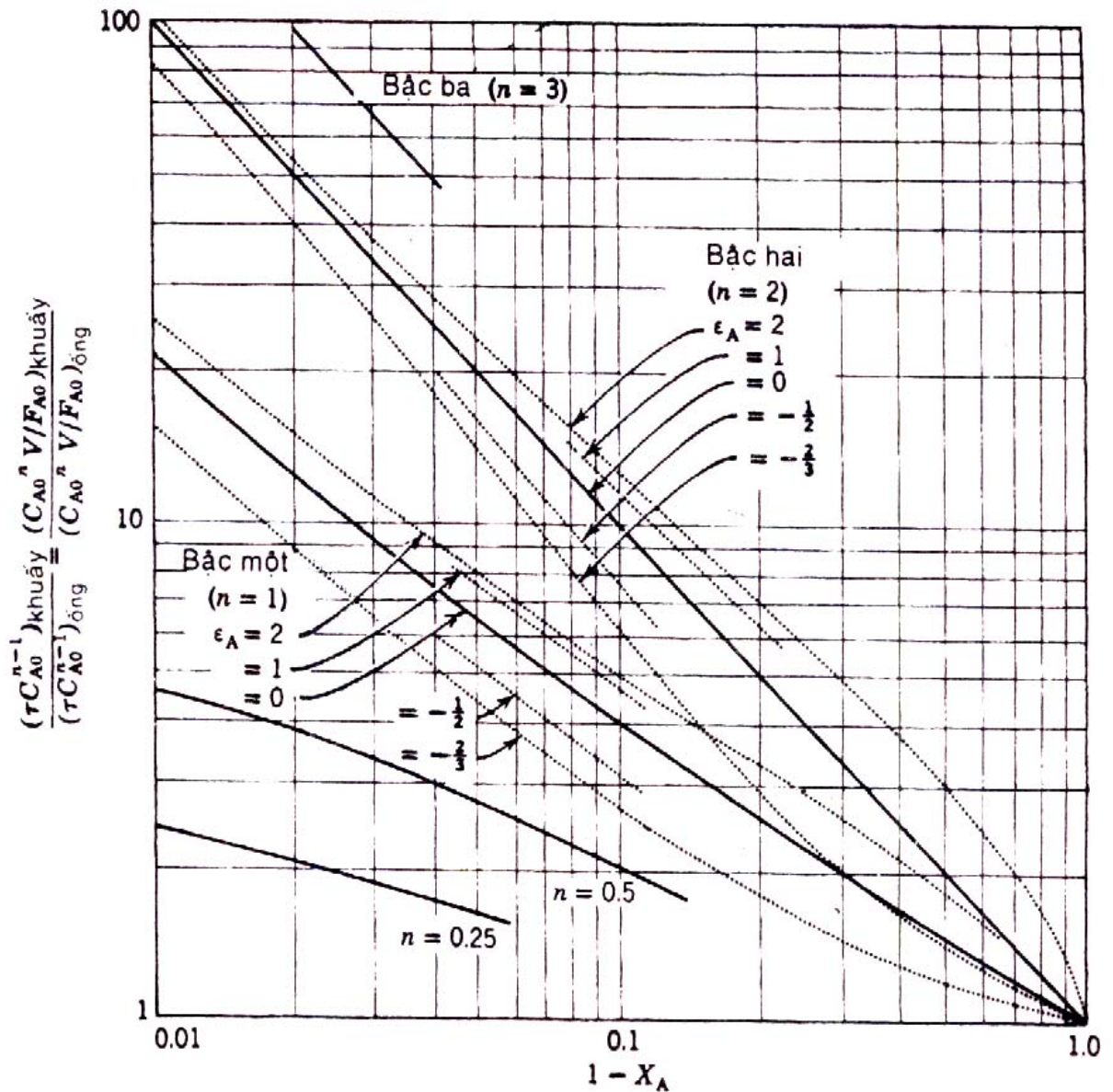
với $n = 1$:

$$\frac{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{kh}}{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{\delta}} = \frac{\left(\frac{x_A}{1-x_A} \right)_{kh}}{-\ln(1-x_A)_{\delta}}$$

Phương trình (V-1) và (V-2) được biểu diễn bằng đồ thị trên hình (4-1). Với cùng nồng độ nguyên liệu ban đầu C_{A_0} và lưu lượng nguyên liệu F_{A_0} , tung độ của giản đồ sẽ cho ta trực tiếp tỉ số thể tích của hai dạng thiết bị phản ứng trên.

Hình 4.1:

So sánh hoạt động của TBPU khuấy trộn hoạt động ổn định và TBPU dạng ống cho phản ứng bậc n. Với cùng điều kiện nạp liệu, trục tung cho giá trị tỉ số V_{kh}/V_{δ}



III.1.b Ảnh hưởng của sự biến đổi tỉ lệ nồng độ ban đầu của tác chất trong phản ứng bậc hai

Với phản ứng bậc hai loại : $A + B \Rightarrow$ sản phẩm , phương trình vận tốc là :

$$(-r_A) = (-r_B) = k \cdot C_A \cdot C_B$$

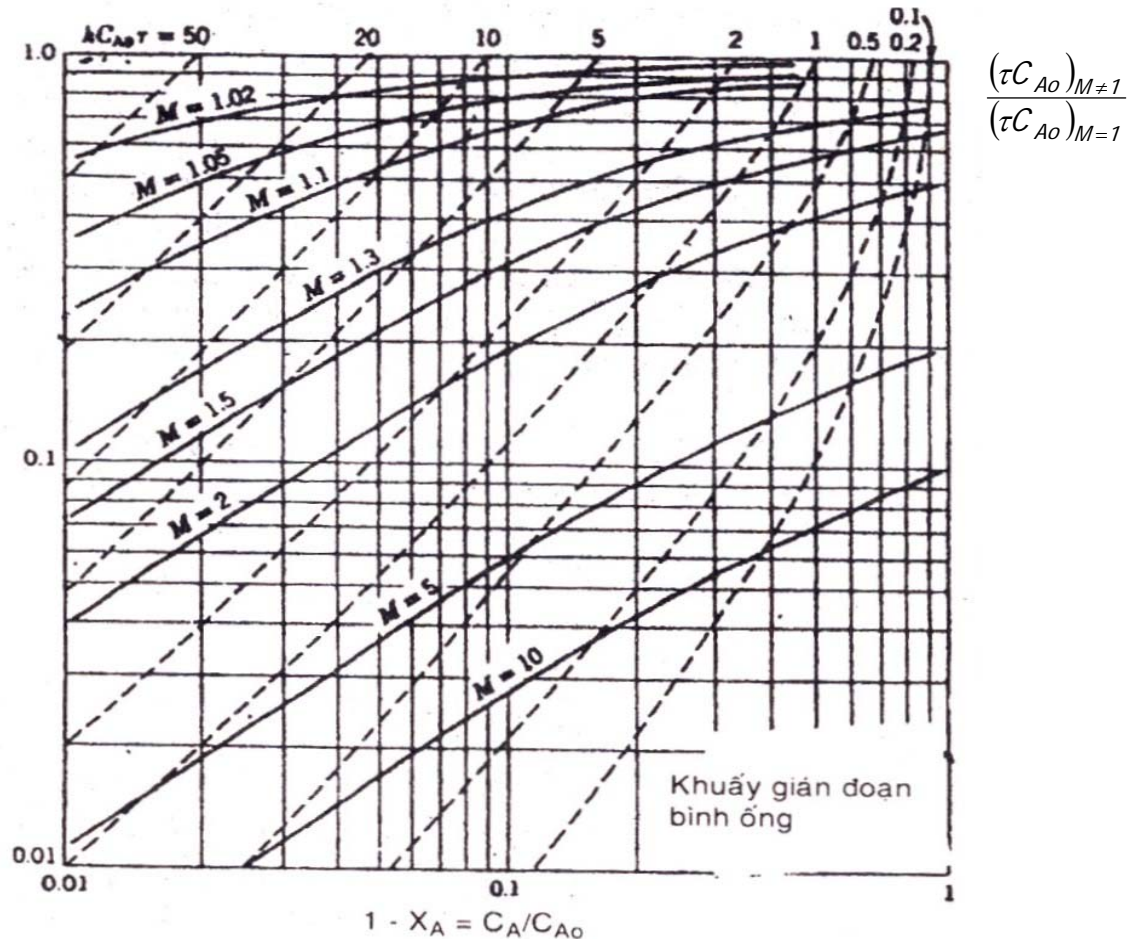
Hình (4-1) cho phép ta so sánh thể tích của hai loại thiết bị khi nồng độ ban đầu của hai tác chất bằng nhau. Tuy nhiên trong thực tế, nồng độ ban đầu của hai tác chất thường không bằng nhau. Tỉ lệ tối ưu phụ thuộc vào các yếu tố như : chi phí phân tách sản phẩm ra khỏi tác chất chưa phản ứng, chi phí hồi lưu tác chất, ...

Với $M = C_{B0} / C_{A0} > 1$ và $\alpha = 0$, thời gian lưu của tác chất trong thiết bị phản ứng dạng ống là :

$$\mathfrak{S}_{M \neq 1} = \left(\frac{C_{A_0} \cdot V}{F_{A_0}} \right) = \frac{1}{kC_{A_0} \cdot (M-1)} \cdot \ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)}$$

$$\mathfrak{S}_{M=1} = \left(\frac{C_{A_0} \cdot V}{F_{A_0}} \right) = \frac{1}{kC_{A_0}} \cdot \frac{x_A}{1-x_A}$$

Hình (4-2) cho ta so sánh sự hoạt động của thiết bị phản ứng dạng ống với các giá trị khác nhau của C_{A_0} , F_{A_0} , M và x_A với $\alpha = 0$.



Hình 4.2:

TBPU khuấy trộn hoạt động gián đoạn hoặc TBPU dạng ống. Áp dụng cho phản ứng bậc 2: $A+B \rightarrow \text{Sản phẩm}$; $(-r_A) = kC_A C_B$, $\alpha=0$, chịu ảnh hưởng bởi tỉ số $M = C_{B_0}/C_{A_0}$. Với cùng C_{A_0} , N_{A_0} , trực tung cho giá trị tỉ số $V_{M \neq 1}/V_{M=1}$ hay $\tau_{M \neq 1}/\tau_{M=1}$

Với thiết bị phản ứng dạng khuấy trộn, hoạt động ổn định :

$$\mathfrak{S}_{M \neq 1} = \left(\frac{C_{A_0} \cdot V}{F_{A_0}} \right) = \frac{x_A}{kC_{A_0} \cdot (1-x_A)(M-x_A)}$$

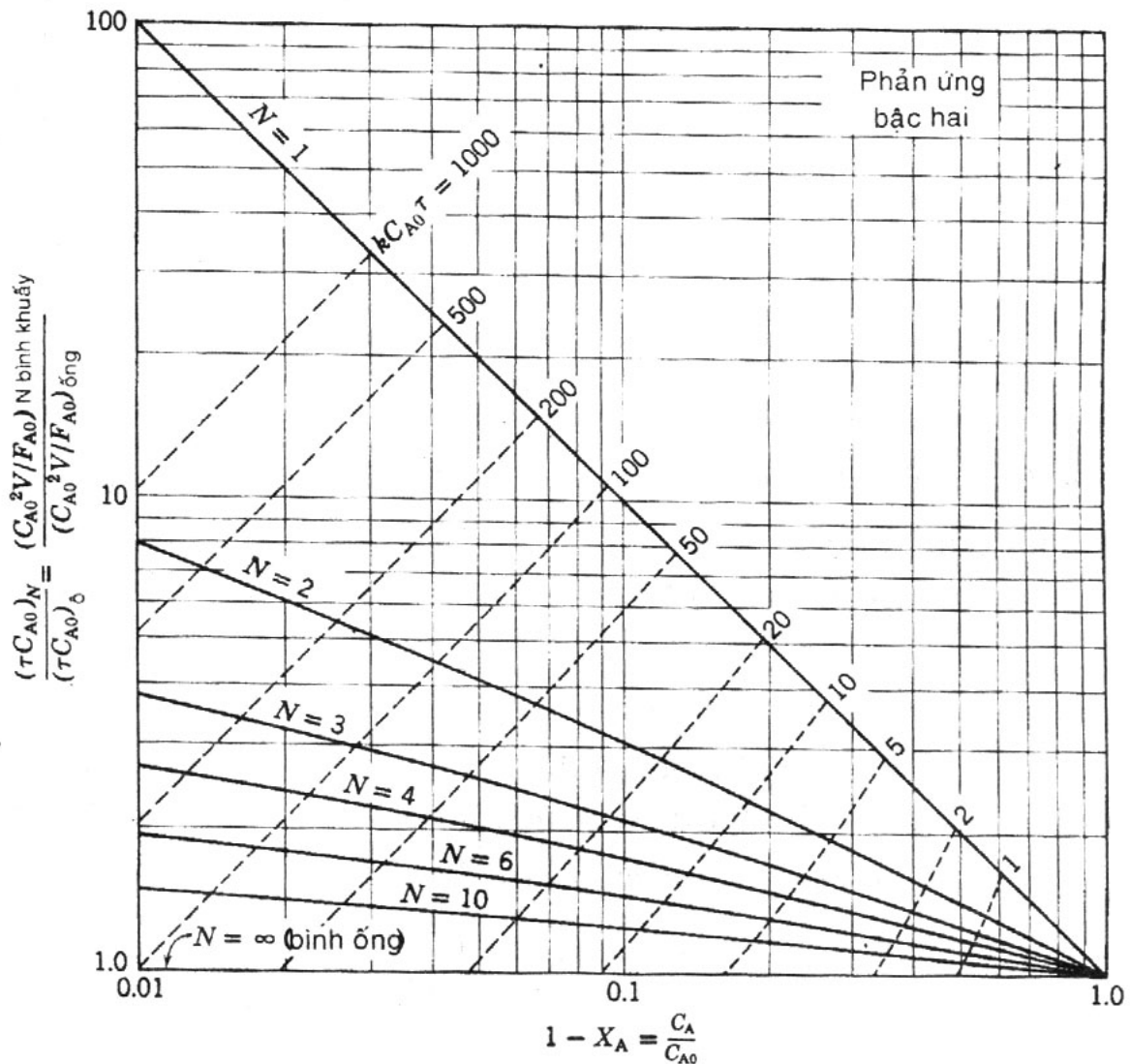
$$\mathfrak{S}_{M=1} = \left(\frac{C_{A_0} \cdot V}{F_{A_0}} \right) = \frac{x_A}{kC_{A_0} (1-x_A)^2}$$

Hình (4-3) cho ta so sánh sự hoạt động của thiết bị phản ứng dạng khuấy trộn, hoạt động ổn định với các giá trị khác nhau của C_{A0} , F_{A0} , M và x_A với $\alpha = 0$. Với cùng điều kiện F_{A0} và C_{A0} , tung độ của hai hình (4-2) và (4-3) cho ta tỉ số của hai loại thiết bị.

Hình 4.3:

TBPU khuấy trộn hoạt động ổn định - Áp dụng cho phản ứng bậc 2: $A + B \rightarrow$ Sản phẩm

$(-r_A) = kC_A C_B$, $\alpha = 0$ chịu ảnh hưởng bởi tỉ số $M = C_{B0}/C_{A0}$. Với cùng C_{A0} , N_{A0} trục tung cho giá trị tỉ số $V_{M \neq 1}/V_{M=1}$ hay $\tau_{M \neq 1}/\tau_{M=1}$



Ví dụ :

Phản ứng pha lỏng : $A + B \Rightarrow$ sản phẩm với phương trình vận tốc là :

$$(-r_A) = (500 \text{ l/mol.ph}) C_A \cdot C_B$$

được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng ống vận hành trong các điều kiện sau :

- thể tích thiết bị : $V = 0,1 \text{ l}$;
- lưu lượng thể tích của nguyên liệu : $v = 0,05 \text{ l/ph}$;
- nồng độ của tác chất trong nguyên liệu : $C_{B0} = C_{A0} = 0,01 \text{ mol/l}$

Hãy :

- Xác định độ chuyển hóa của tác chất ?
- Với cùng vận tốc và độ chuyển hóa, tìm thể tích của thiết bị dạng khuấy trộn, hoạt động ổn định ?
- Với cùng vận tốc, tính độ chuyển hóa có thể đạt được trong thiết bị dạng khuấy trộn có cùng thể tích với thiết bị dạng ống ?

Khi thay đổi dòng tỉ lệ nồng độ ban đầu của tác chất trong nguyên liệu : $C_{B_0} = 0,015$ mol/l và $C_{A_0} = 0,010$ mol/l, hãy tính :

- Với cùng lưu lượng nguyên liệu nạp vào, tìm độ chuyển hóa của A trong thiết bị dạng ống ban đầu ?
- Với cùng độ chuyển hóa ban đầu, tìm tỉ lệ tăng năng suất ứng với dòng nguyên liệu mới ?
- Tìm lưu lượng nguyên liệu cần thiết nạp vào cho thiết bị phản ứng dạng khuấy trộn, hoạt động ổn định có $V = 100$ l, độ chuyển hóa của tác chất giới hạn là 99% ?

III.2 HỆ NHIỀU THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

III.2.a Thiết bị phản ứng dạng ống mắc nối tiếp và / hoặc mắc song song

III.2.a.1 Mắc nối tiếp

Xét j thiết bị phản ứng dạng ống mắc nối tiếp và gọi x_1, x_2, \dots, x_j là độ chuyển hóa của tác chất A khi rời khỏi thiết bị phản ứng 1, 2, ..., j.

Từ cân bằng vật chất dựa trên lưu lượng mol của A vào thiết bị phản ứng đầu tiên, ta viết được cho thiết bị phản ứng thứ i :

$$\frac{V_i}{F_{A_0}} = \int_{x_{A_{i-1}}}^{x_{A_i}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

Với j thiết bị mắc nối tiếp :

$$\begin{aligned} \frac{V}{F_{A_0}} &= \sum_{i=1}^j \frac{V_i}{F_{A_0}} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_j}{F_{A_0}} \\ &= \int_{x_{A_0=0}}^{x_{A_1}} \frac{dx_A}{(-r_A)} + \int_{x_{A_1}}^{x_{A_2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} + \dots + \int_{x_{A_{j-1}}}^{x_{A_j}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \\ &= \int_0^{x_{A_j}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \end{aligned}$$

Như vậy, với j thiết bị phản ứng dạng ống mắc nối tiếp có tổng thể tích là V sẽ cho độ chuyển hóa đúng bằng độ chuyển hóa trong một thiết bị phản ứng dạng ống có thể tích V.

III.2.a.2 Mắc song song

Đối với các thiết bị phản ứng dạng ống mắc song song, sự phân phối nguyên liệu phải đảm bảo sao cho thành phần tại mỗi nhánh là giống nhau, nghĩa là tỉ số V/F hay thời gian lưu \mathfrak{T} ở mỗi nhánh là bằng nhau.

Như vậy, với j thiết bị phản ứng dạng ống có thể tích là V_i ($i = 1 \div j$) mắc song song sẽ cho độ chuyển hóa đúng bằng độ chuyển hóa trong mỗi thiết bị phản ứng và lưu lượng của tác chất nạp vào hệ thiết bị phản ứng sẽ bằng tổng lưu lượng đầu vào của các tác chất của j thiết bị phản ứng.

III.2.b **Thiết bị phản ứng khuấy trộn bằng nhau mắc nối tiếp (thiết bị phản ứng nhiều ngăn)**

Xét j bình phản ứng khuấy trộn bằng nhau mắc nối tiếp. Giả sử $\alpha = 0$

III.2.b.1 Đối với phản ứng bậc một

Phương trình cân bằng vật chất cho bình phản ứng thứ i viết cho cấu tử A là :

$$\mathfrak{T}_i = \frac{C_{Ao} \cdot V_i}{F_{Ao}} = \frac{V_i}{v} = \frac{C_{Ao} (x_{Ai} - x_{Ai-1})}{(-r_A)}$$

$$\text{hay } \mathfrak{T}_i = \frac{C_{Ao} \left[\left(1 - \frac{C_{Ai}}{C_{Ao}}\right) - \left(1 - \frac{C_{Ai-1}}{C_{Ao}}\right) \right]}{kC_{Ai}} = \frac{C_{Ai-1} - C_{Ai}}{kC_{Ai}}$$

$$\Rightarrow \frac{C_{Ai-1}}{C_{Ai}} = 1 + k\mathfrak{T}_i$$

Với thời gian lưu là giống nhau cho tất cả j bình phản ứng khuấy trộn có thể tích V_i bằng nhau. Do đó :

$$\frac{C_{Ao}}{C_{Aj}} = \frac{1}{1 - x_{Aj}} = \frac{C_{Ao}}{C_{A1}} \cdot \frac{C_{A1}}{C_{A2}} \cdot \dots \cdot \frac{C_{Aj-1}}{C_{Aj}} = (1 + k\mathfrak{T}_i)^j$$

Viết cho cả hệ với j bình phản ứng khuấy trộn :

$$\mathfrak{T}_{j,kh} = j \cdot \mathfrak{T}_i = \frac{j}{k} \left[\left(\frac{C_{Ao}}{C_{Aj}} \right)^{1/j} - 1 \right]$$

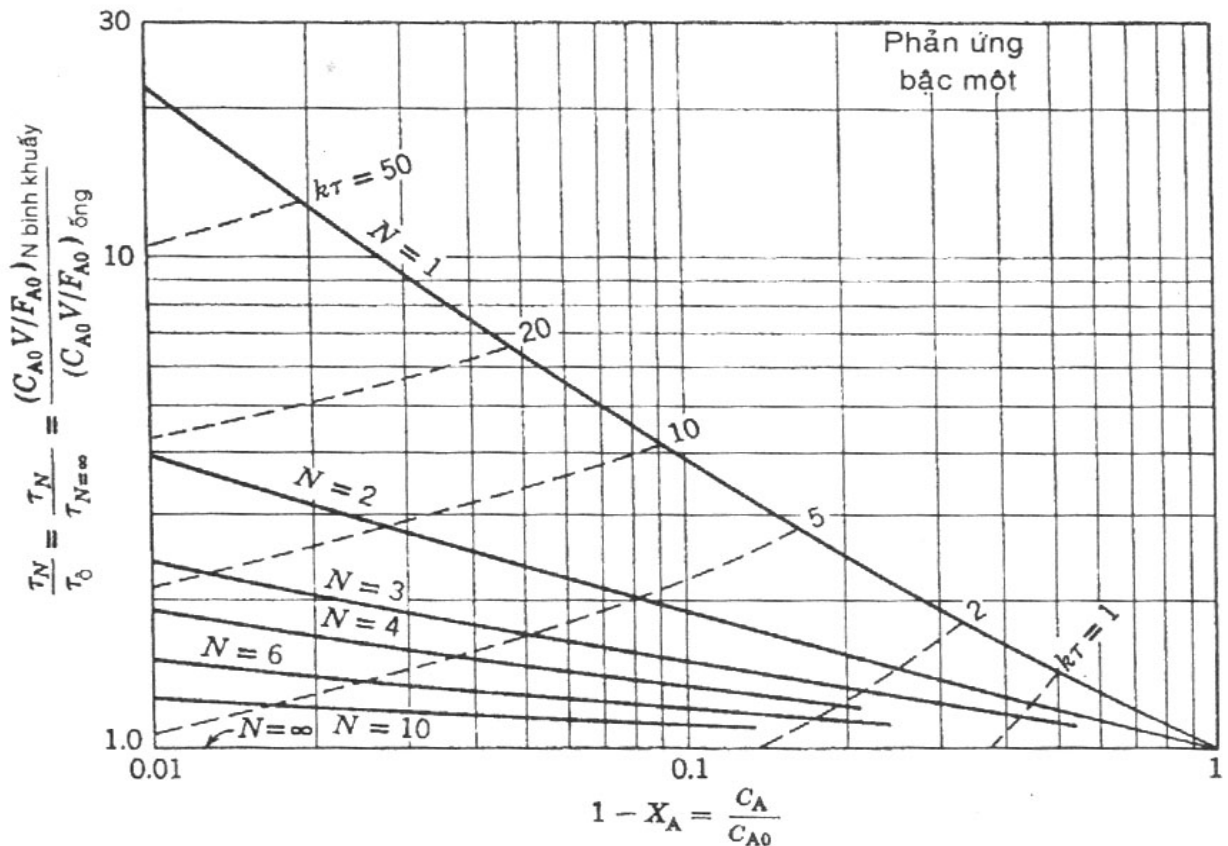
Đối với hệ thiết bị phản ứng dạng ống :

$$\mathfrak{T}_o = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{Ao}}{C_A}$$

Từ các phương trình trên, ta có thể so sánh hiệu quả hoạt động của j bình phản ứng khuấy trộn mắc nối tiếp với một thiết bị dạng ống hoặc một bình khuấy trộn riêng lẻ. Kết quả được trình bày trên hình (4-7) cho phản ứng bậc một và khối lượng riêng của hệ biến đổi không đáng kể ($\alpha = 0$)

Hình 4.7:

So sánh sự hoạt động của TBPU dạng ống với N bình khuấy trộn bằng nhau, mắc nối tiếp cho phản ứng bậc một: $A \rightarrow R$, $\alpha = 0$. Với cùng điều kiện nạp liệu, tung độ cho V_{Nkht}/V_0

III.2.b.2 Đối với phản ứng bậc hai

Với phản ứng bậc hai loại hai phân tử ($M = 1$), chứng minh tương tự như trên cho j bình khuấy trộn mắc nối tiếp :

$$C_{Aj} = \frac{1}{2k\mathfrak{S}_i} \left(-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_{A0}k\mathfrak{S}_i}}} \right)$$

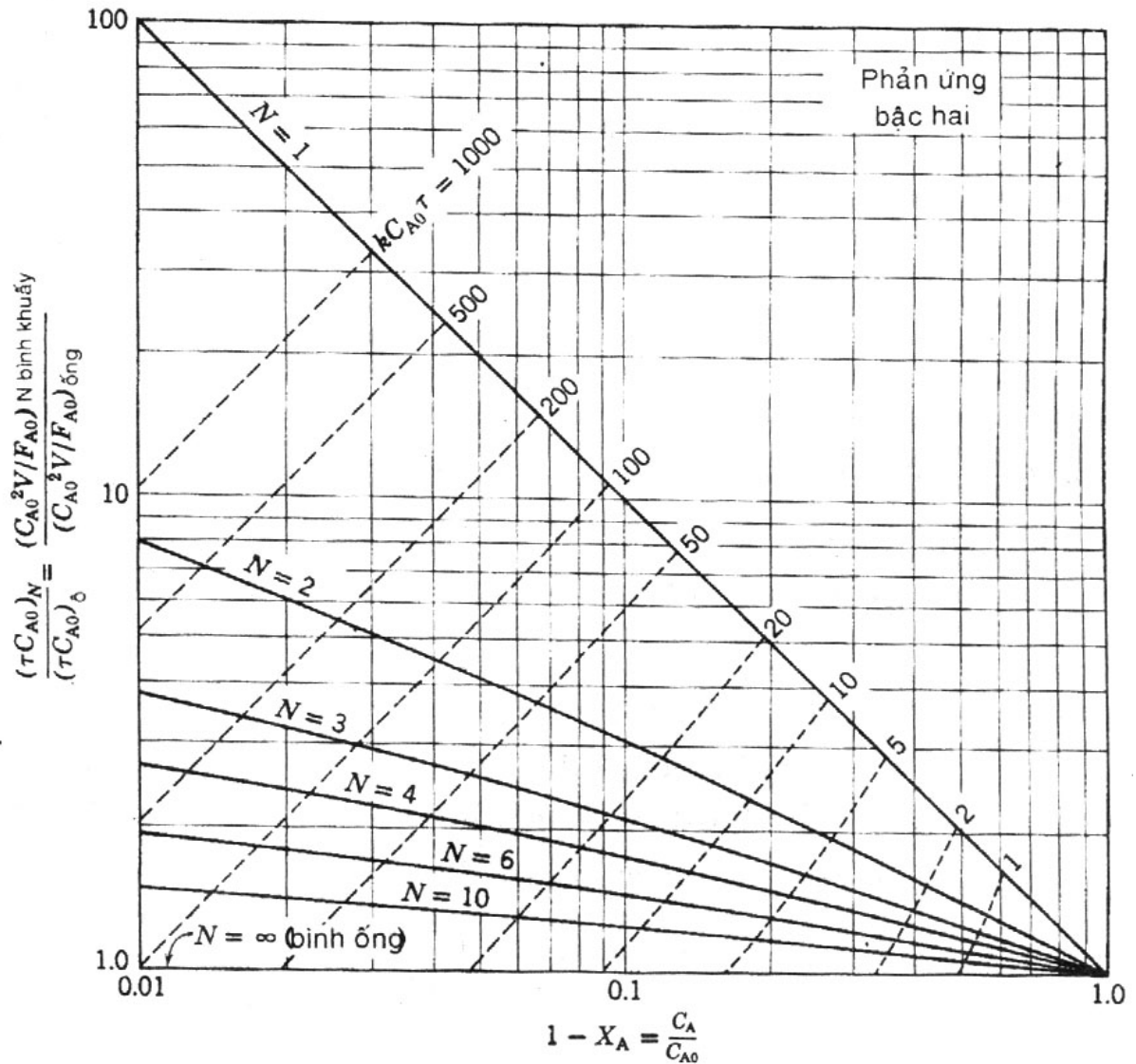
Với thiết bị dạng ống :

$$\frac{C_{A0}}{C_A} = 1 + C_{A0}k\mathfrak{S}$$

Kết quả được biểu diễn trên hình (4-8)

Hình 4.8 :

So sánh sự hoạt động của TBPU dạng ống với N bình khuấy trộn bằng nhau, mắc nối tiếp cho phản ứng bậc hai: $2A \rightarrow R$, $A + B \rightarrow R$, $C_{A0} = C_{B0}$. Với cùng điều kiện nạp liệu, tung độ cho V_{Nkht}/V_0



Ví dụ :

Một bình phản ứng dạng khuấy trộn có độ chuyển hóa là 90% tác chất A thành sản phẩm theo phản ứng bậc hai. Ta dự định thay bình này bằng hai bình có tổng thể tích bằng thể tích bình trước.

- Với cùng độ chuyển hóa 90%, năng suất sẽ tăng bao nhiêu ?
- Nếu giữ nguyên năng suất như trường hợp một bình, độ chuyển hóa sẽ tăng bao nhiêu ?
- Giả sử ta mắc nối tiếp bình thứ nhất với một bình thứ hai có cùng thể tích. Với cùng độ chuyển hóa, năng suất sẽ tăng bao nhiêu ?
- Với cùng năng suất, độ chuyển hóa tăng bao nhiêu ?

IV HIỆU ỨNG NHIỆT ĐỘ

Để xác định điều kiện tối ưu cho việc thực hiện một phản ứng, ta đã xét sự ảnh hưởng của loại thiết bị và thể tích thiết bị đến độ chuyển hóa. Sau đây, ta sẽ xét ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình phản ứng.

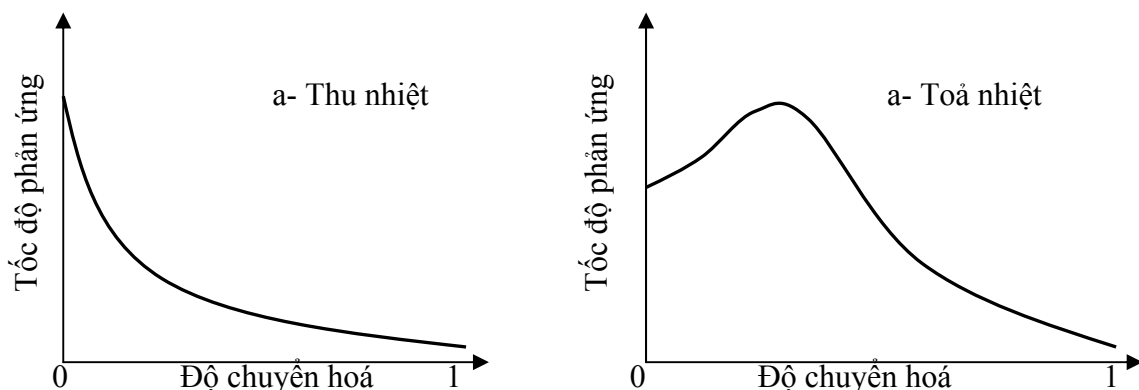
Đầu tiên, ta cần biết nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào đến hiệu suất, vận tốc phản ứng và sự phân phối sản phẩm. Từ đó giúp ta xác định khoảng biến thiên nhiệt độ tối ưu :

- theo thời gian đối với thiết bị phản ứng hoạt động gián đoạn
- theo chiều dài đối với thiết bị phản ứng dạng ống
- hoặc từ thiết bị phản ứng này sang thiết bị phản ứng khác trong hệ thống các thiết bị phản ứng mắc nối tiếp

IV.1 KHÁI NIỆM VỀ HIỆU ỨNG NHIỆT ĐỘ

- Trong phản ứng thu nhiệt : nhiệt độ giảm khi độ chuyển hóa tăng trừ khi ta thêm vào hệ thống một lượng nhiệt lớn hơn lượng nhiệt do phản ứng hấp thu. Do việc giảm nồng độ tác chất khi độ chuyển hóa tăng và giảm nhiệt độ nên khiến cho vận tốc phản ứng giảm. Như vậy, độ chuyển hóa trong thiết bị phản ứng hoạt động không đẳng nhiệt sẽ nhỏ hơn khi hoạt động đẳng nhiệt. Khi thêm năng lượng vào sẽ hạn chế sự giảm nhiệt độ và do đó hạn chế sự giảm độ chuyển hóa.
- Trong phản ứng toả nhiệt : nhiệt độ tăng khi độ chuyển hóa tăng. Khi độ chuyển hóa còn thấp, sự tăng vận tốc phản ứng do tăng nhiệt độ lớn hơn sự giảm vận tốc phản ứng do giảm nồng độ tác chất. Thông thường độ chuyển hóa sẽ lớn hơn cho quá trình đẳng nhiệt. Tuy nhiên, phản ứng phụ và các yếu tố khác sẽ giới hạn nhiệt độ cho phép.
- Sự tăng vận tốc trong quá trình phản ứng toả nhiệt bị hạn chế do giới hạn của độ chuyển hóa. Giới hạn của độ chuyển hóa của phản ứng không thuận nghịch là 100%. Khi giới hạn này đạt được thì nồng độ tác chất và vận tốc phản ứng sẽ bằng không ở bất kỳ nhiệt độ nào. Như vậy, đường biểu diễn vận tốc theo độ chuyển hóa cho phản ứng toả nhiệt hoạt động đoạn nhiệt có điểm cực đại như hình 6-1 dưới đây.

Hình 6-1 : Sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng theo độ chuyển hóa trong điều kiện đoạn nhiệt



IV.2 THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KHUẤY TRỘN HOẠT ĐỘNG ỔN ĐỊNH

Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định nên nhiệt độ không đổi \Rightarrow vận tốc phản ứng là hằng số. Kết hợp giải 3 phương trình : vận tốc phản ứng, cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt, ta sẽ xác định được nhiệt độ và thành phần của hỗn hợp phản ứng khi ra khỏi thiết bị phản ứng.

◆ Điều kiện hoạt động ổn định cho thiết bị phản ứng khuấy trộn

Giả sử ta xét một phản ứng không thuận nghịch, toả nhiệt, bậc một xảy ra trong một thiết bị phản ứng khuấy trộn đoạn nhiệt. Nếu khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng không đổi, từ phương trình cân bằng vật chất ta chứng minh được :

$$x_A = \frac{k\tau}{1+k\tau} \quad (6-1)$$

với $\tau = \frac{V}{v}$ là thời gian lưu trung bình

Nếu biểu diễn theo nhiệt độ, ta có :

$$x_A = \frac{\tau k_0 e^{-E/RT}}{1 + \tau k_0 e^{-E/RT}} \quad (6-2)$$

với E - năng lượng hoạt hoá

Cân bằng nhiệt cho quá trình đoạn nhiệt đối với thiết bị phản ứng khuấy trộn :

$$x_{Af} = \frac{m(T_f - T_0)C_p}{F_{A0}(-\Delta H_r)} \quad (6-3)$$

Thường thì nhiệt phản ứng thay đổi rất ít theo nhiệt độ nên phương trình (6-3) gần như biểu diễn mối quan hệ tuyến tính giữa x_A và $T_f - T_0$.

Với một thiết bị phản ứng và phản ứng cho trước, nhiệt độ làm việc và độ chuyển hóa của dòng sản phẩm ra được xác định bằng cách giải đồng thời các phương trình (6-2) và (6-3). Lời giải có thể cho cùng lúc 3 giao điểm A, B, C như trên hình 6-2

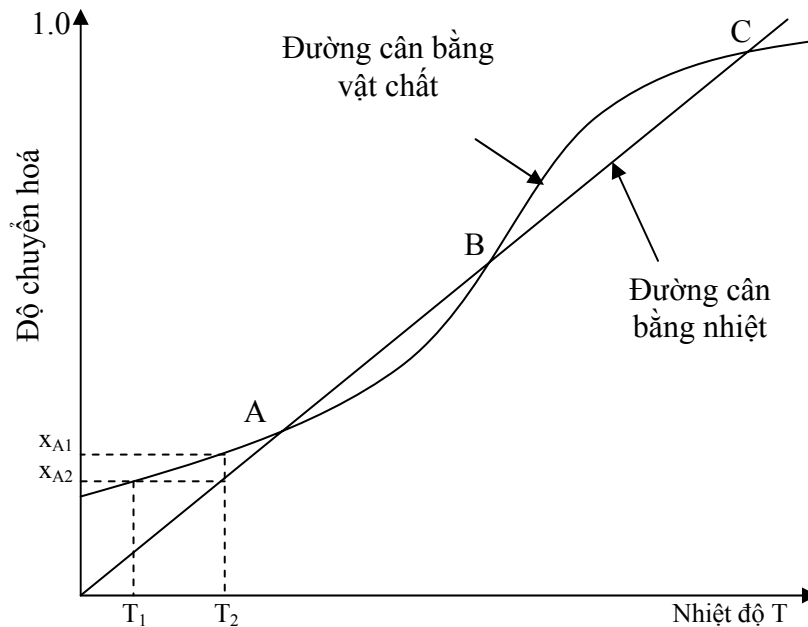
Chúng ta biết rằng điều kiện làm việc ổn định không thể có ở những nhiệt độ khác nhau. Giả sử nhiệt độ đầu thấp hơn nhiệt độ tại A, T_1 chẳng hạn. Độ chuyển hóa theo (6-2) được xác định là x_{A1} . Năng lượng toả ra tại x_{A1} sẽ làm tăng nhiệt độ đến T_2 . Độ chuyển hóa tương ứng với T_2 sẽ là x_{A2} theo (6-2). Quá trình đun nóng hỗn hợp này xảy ra cho đến khi đạt đến điểm A.

Nếu nhiệt độ ban đầu cao hơn điểm A và nằm giữa A và B, vận tốc phản ứng quá nhỏ để đạt đến điều kiện ổn định, do đó hỗn hợp phản ứng sẽ nguội về điểm A.

Nếu nhiệt độ ban đầu cao hơn điểm B và nằm giữa B và C, quá trình sẽ diễn biến tương tự như trường hợp nhiệt độ ban đầu thấp hơn điểm A để hỗn hợp đạt đến điểm C.

Nếu nhiệt độ ban đầu cao hơn điểm C, hỗn hợp phản ứng sẽ bị làm nguội để trở về điểm C.

Như vậy, ta nhận thấy rằng điểm B khác với điểm A và C. Một sai lệch nhỏ ra khỏi B, hệ thống sẽ không trở về B. Trong khi đó, một sai lệch nhỏ ra khỏi A và C, hệ thống sẽ tự điều chỉnh để trở về hai điểm đó \Rightarrow Điều kiện tại A và C là điều kiện hoạt động ổn định bền, điều kiện tại B là điều kiện hoạt động không bền.



Hình 6-2 : Sự thay đổi độ chuyển hóa vào nhiệt độ trong thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động đoạn nhiệt

Ví dụ : Cho phản ứng pha lỏng đồng thể bậc một, thực hiện trong một thiết bị phản ứng khuấy trộn lý tưởng. Nồng độ của tác chất trong dòng nhập liệu là 3 mol/l, lưu lượng là 60 cm³/s. Khối lượng riêng và nhiệt dung riêng của hỗn hợp phản ứng xem như không đổi và lần lượt là 1g/cm³ và 1cal/g °C. Thể tích thiết bị phản ứng là 18 lít. Dòng liệu ban đầu không có sản phẩm và thiết bị phản ứng hoạt động đoạn nhiệt. Nhiệt phản ứng và vận tốc phản ứng lần lượt là : $\Delta H_r = -50000$ cal/mol

$$(-r_A) = 4,48 \cdot 10^6 \cdot e^{-15000/RT} \cdot C_A \quad \text{mol/cm}^3 \cdot \text{s}$$

Với C_A - nồng độ tác chất, mol/cm³

T - nhiệt độ, K

Nếu nhập liệu ban đầu ở 25 °C, tìm độ chuyển hóa và nhiệt độ của dòng sản phẩm ra ở điều kiện ổn định

IV.3 THIẾT BỊ PHẢN ỨNG DẠNG ỐNG

Đối với thiết bị phản ứng dạng ống ở điều kiện làm việc ổn định, không có gradient nhiệt độ theo phương bán kính và sự khuếch tán nhiệt theo phương trục với quá trình đoạn nhiệt.

Với phản ứng tỏa nhiệt thuận nghịch xảy ra trong thiết bị phản ứng dạng ống : Khi tăng nhiệt độ sẽ làm tăng vận tốc phản ứng thuận nhưng ngược lại sẽ làm giảm độ chuyển hóa tối đa có thể đạt được. Do vậy, tại những điểm gần đầu vào thiết bị phản ứng, ở đó độ chuyển hóa của tác chất còn rất bé so với độ chuyển hóa cân bằng \Rightarrow để tăng vận tốc phản ứng, ta sẽ tiến hành ở nhiệt độ cao. Tại những điểm gần đầu ra của thiết bị phản ứng, độ chuyển hóa của tác chất đã gần đạt đến giá trị của độ chuyển hóa cân bằng \Rightarrow sử dụng nhiệt độ thấp để đạt được độ chuyển hóa cao nhất. Do đó, trong trường hợp này quá trình được thực hiện với nhiệt độ giảm dần từ đầu vào đến đầu ra.

Để giải bài toán trong trường hợp này, ta kết hợp giải phương trình cân bằng vật chất và phương trình cân bằng nhiệt cho thiết bị phản ứng dạng ống.

Phương trình cân bằng vật chất :

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

Phương trình cân bằng năng lượng thu gọn :

$$mC_p dT = F_{A0} (-\Delta H_r) dx_A$$

Nếu $(-\Delta H_r)$ và C_p không đổi, lấy tích phân ta được :

$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H_r) F_{A0}}{mC_p} (x_A - x_{A0})$$

V THIẾT KẾ HỆ PHẢN ỨNG DỊ THỂ

V.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 :

V.1.a Phản ứng khí - rắn :

- có thể xem là loại phản ứng quan trọng nhất trong công nghiệp hoá chất ;
- Với pha rắn là chất xúc tác thường gặp trong các quá trình chế biến dầu mỏ như quá trình : cracking xúc tác, isomer hóa, reforming xúc tác, ...
- phản ứng với pha rắn là tác chất như phản ứng nung quặng FeS, ZnS, ...

V.1.b 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 và/hay sản phẩm tạo thành hỗn hợp lỏng - rắn.

V.1.c Phản ứng khí - lỏng - rắn

- Trong hệ phản ứng này, một tác chất ở thể khí, một tác chất ở thể lỏng và chất xúc tác là pha rắn ;
- Thường gặp trong các phản ứng khử lưu huỳnh (HDS) cho gasoil, phản ứng hydrogen hóa dầu ăn với chất xúc tác rắn, phản ứng polymer hóa (polymer hóa C_2H_4 bằng cách cho hòa tan trong một dung môi lỏng với chất xúc tác rắn)

V.1.d Phản ứng lỏng - lỏng

- Là loại phản ứng thông dụng trong lọc dầu và tổng hợp hữu cơ
- Ví dụ như phản ứng alkyl hóa hydrocarbon với dung dịch H_2SO_4 hoặc HF làm chất xúc tác tạo thành xăng alkylat có chỉ số octane cao hoặc tạo các hydrocarbon mạch nhánh.

V.1.e Phản ứng khí - lỏng

- Là quá trình hấp thụ chất khí vào chất lỏng có kèm theo phản ứng hóa học trong các tháp hấp thụ ;
- Thường gặp trong quá trình khử acide cho khí thiên nhiên bằng cách hấp thụ khí H_2S và CO_2 bằng các dung dịch alkanolamine, hoặc quá trình hấp thụ khí SO_2 trong khói thải bằng dung dịch KOH

V.2 ÁP DỤNG VÀO THIẾT KẾ

Khi thiết kế thiết bị phản ứng cho hệ phản ứng dị thể, chúng ta gặp phải hai khó khăn chính mà trước đây không gặp trong phản ứng đồng thể :

a- 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 chuyển khối giữa các pha và quá trình này thay đổi theo số pha có mặt trong hệ và bản chất của pha.

b- Phương pháp tiếp xúc giữa các pha :

Trong hệ đồng thể, ta đã đề cập đến hai mô hình thiết bị đã được lý tưởng hoá : dạng ống và khuấy trộn. 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 thể có một phương trình thiết kế tổng quát có thể áp dụng được cho tất cả các cách tiếp xúc pha khác nhau.

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

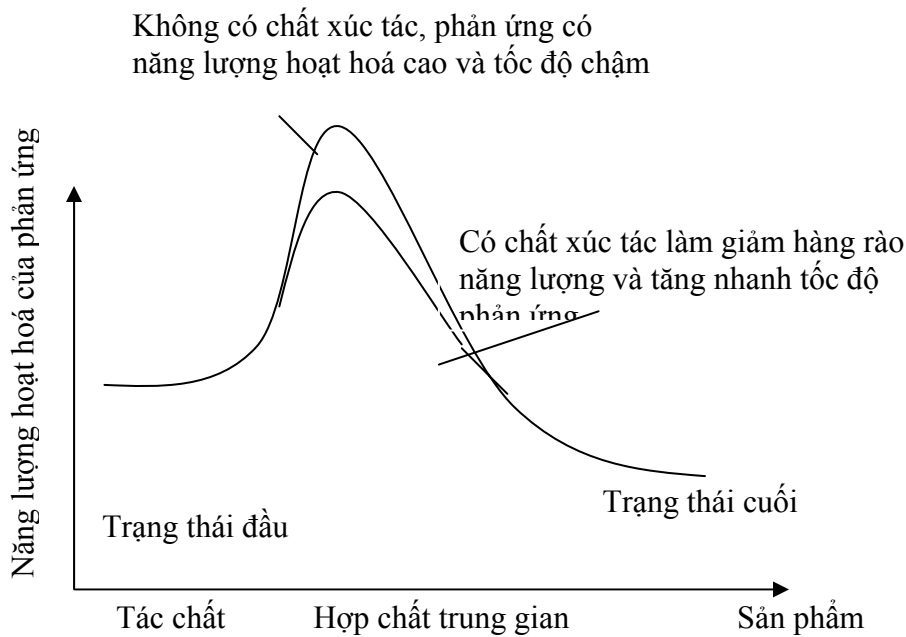
Trong nhà máy lọc dầu, đa số các thiết bị phản ứng đều có sử dụng chất xúc tác pha rắn. Vì vậy, ta sẽ tiến hành nghiên cứu các hệ phản ứng dị thể với chất xúc tác rắn.

V.3 PHẢN ỨNG XÚC TÁC RẮN

V.3.a Khái niệm về chất xúc tác

- Chất xúc tác cho vào hệ phản ứng nhằm mục đích tăng nhanh vận tốc các phản ứng mong muốn và giảm đến mức tối thiểu vận tốc các phản ứng không mong muốn. Hay nói một cách khác, chất xúc tác có tác dụng làm tăng chất lượng và hiệu suất thu các sản phẩm mong muốn.
- Thực chất, theo thuyết trạng thái chuyển tiếp, chất xúc tác làm giảm hàng rào năng lượng làm cho phản ứng của các tác chất tạo sản phẩm xảy ra dễ dàng hơn và nhanh hơn.
- Các tính chất cơ bản của chất xúc tác : độ hoạt tính , độ lựa chọn và độ ổn định của nó.
- Ngoài ra, chất xúc tác còn có một số đặc điểm sau :
 - Các chất xúc tác có công thức hoá học giống nhau không đảm bảo là có tính chất giống nhau, mà còn phụ thuộc vào cấu trúc vật lý hoặc tinh thể của chúng.
 - Có diện tích bề mặt riêng khá lớn do bề mặt chất xúc tác quyết định hoạt tính của nó ;

Hình V-1 : Vai trò của chất xúc tác



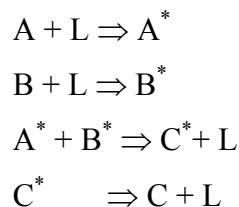
- chất xúc tác không tham gia trực tiếp vào phản ứng hóa học mà chỉ có tác dụng liên kết một hoặc nhiều cấu tử tạo hợp chất trung gian không bền nhưng có tính hoạt hóa cao, dễ phản ứng với các cấu tử khác tạo sản phẩm. Sau phản ứng, chất xúc tác trở lại trạng thái ban đầu.

Giả sử ta xét phản ứng : $A + B \Rightarrow C$ với chất xúc tác có tâm hoạt hóa là L, ta có 2 trường hợp :

- ◆ Nếu chất xúc tác chỉ liên kết với một cấu tử : (chỉ một cấu tử bị hấp phụ trên tâm hoạt hóa) quá trình phản ứng trên xảy ra với sự có mặt của chất xúc tác qua 3 giai đoạn :

- hoạt hóa ở tâm hoạt hóa : $A + L \Rightarrow A^*$
- phản ứng : $A^* + B \Rightarrow C^*$
- tạo sản phẩm và hoàn nguyên xúc tác : $C^* \Rightarrow C + L$

- ◆ Nếu cả 2 cấu tử cùng bị hấp phụ trên chất xúc tác :



Với A^* , B^* , C^* là các hợp chất trung gian không bền, ở trạng thái hoạt hóa

- Vì vậy, các yêu cầu của một chất xúc tác là :
 - Có độ hoạt tính cao, độ chọn lựa lớn và ổn định (bền cơ, bền nhiệt) ;
 - Có bề mặt riêng lớn ;
 - Dễ tái sinh ;
 - Có giá thành rẻ.

- Hình dạng và kích thước của hạt xúc tác :

- Hạt xúc tác có nhiều hình dạng với nhiều kích thước khác nhau : dạng bi cầu, dạng trụ và dạng viên con nhộng.
- Nếu hạt xúc tác dạng bi cầu thì sẽ được đặc trưng bằng đường kính Φ của nó ;
- Nếu hạt xúc tác dạng trụ hoặc dạng viên nhộng thì sẽ được đặc trưng bằng đường kính Φ và chiều cao H của nó ;
- Nếu dùng xúc tác với nhiều dạng và kích cỡ khác nhau thì đường kính trung bình của hạt xúc tác được định nghĩa như sau :

$$\bar{d}_1 = \frac{6(\text{Tổng thể tích của các hạt xúc tác trong mẫu thử})}{\text{Tổng diện tích bề mặt của các hạt xúc tác trong mẫu thử}} = \frac{6\sum V}{\sum S}$$

- Người ta cũng xác định được \bar{d}_1 từ đường cong phân phối khối lượng hạt $x_i = f(t_i)$, với x_i là tỉ số giữa khối lượng của các hạt xúc tác có kích thước $\leq t_i$ và tổng khối lượng của các hạt xúc tác. Ta có biểu thức :

$$\frac{100}{\bar{d}_1} = \sum \frac{\Delta x_i}{t_i}$$

Với Δx_i là hiệu số tung độ của đường cong $x_i = f(t_i)$ tính từ t_{i-1} đến t_i .

- **Bài tập áp dụng 1 :**

Dùng rây để xác định kích thước của mẫu chất xúc tác của quá trình FCC cho kết quả sau :

Kích thước nhỏ hơn, μm	% Khối lượng tổng
150	98
100	88
80	74
74	68
40	11
30	5
20	2

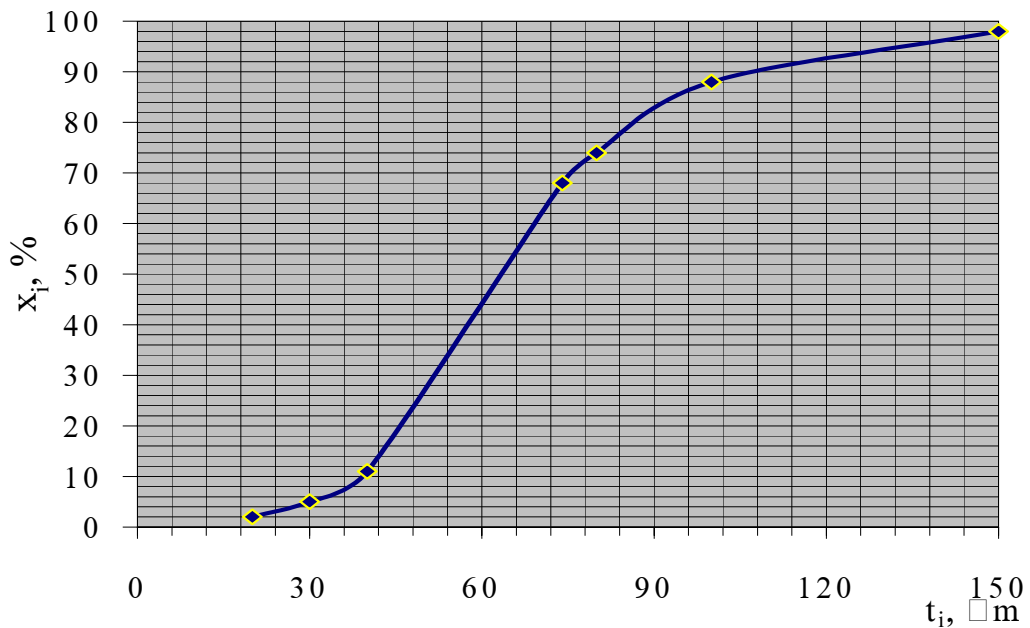
Hãy xác định đường kính trung bình của mẫu hạt xúc tác.

Giải :

t_i (μm)	$\bar{t}_i = \frac{t_{i-1} + t_i}{2}$	$\Delta x_i = \% \text{ khối lượng}$
20	$(0 + 20) / 2 = 10$	2
30	$(20 + 30) / 2 = 25$	3
40	$(30 + 40) / 2 = 35$	6
74	$(40 + 74) / 2 = 57$	57

80	$(74 + 80) / 2 = 77$	6
100	$(80 + 100) / 2 = 90$	14
150	$(100 + 150) / 2 = 125$	10
> 150	X	2
Tổng cộng		100

Đường cong phân phối khối lượng hạt



$$\frac{100}{\bar{d}_1} = \left(\frac{2}{10} + \frac{3}{25} + \frac{6}{35} + \frac{57}{57} + \frac{6}{77} + \frac{14}{90} + \frac{10}{125} + \frac{2}{X} \right)$$

Vậy : Nếu bỏ qua số hạng cuối cùng, ta tính được :

$$\bar{d}_1 = 55\mu\text{m}$$

• Bài tập áp dụng 2 :

Hãy xác định đường kính trung bình của mẫu hạt xúc tác dạng trụ sử dụng cho quá trình HDS biết : $\Phi = 1,2 \text{ mm}$; $H = 3,6 \text{ mm}$.

Giải :

$$\text{Ta có : } \bar{d}_1 = \frac{6 \sum V}{\sum S} \quad \text{Mà : } H = 3\Phi \Rightarrow \begin{aligned} \sum V &= \left(\pi \frac{\Phi^2}{4} \right) (3\Phi) = \frac{3}{4} \pi \Phi^3 \\ \sum S &= 2 \left(\pi \frac{\Phi^2}{4} \right) + \pi \cdot \Phi \cdot 3\Phi = \frac{7}{2} \pi \Phi^2 \end{aligned}$$

$$\text{Vậy: } \bar{d}_1 = \frac{6 \times \frac{3}{4} \pi \Phi^3}{\frac{7}{2} \pi \Phi^2} = 1,286 \Phi = 1,5 \text{ mm}$$

- Xác định khối lượng thể tích của tầng xúc tác theo công thức :

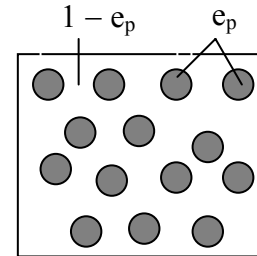
$$\rho_c = \rho_p \cdot e_p + \rho_g \cdot (1 - e_p)$$

Với : ρ_p : khối lượng thể tích của hạt xúc tác (kg/m^3)

ρ_g : khối lượng thể tích của pha khí
nằm giữa các hạt xúc tác (kg/m^3)

e_p : phần thể tích của các hạt xúc tác

$1 - e_p$: độ rỗng của tầng xúc tác



Mà hạt xúc tác gồm nhiều lỗ xốp (mao quản), nên khối lượng riêng của hạt xúc tác được tính theo công thức :

$$\rho_p = \rho_s \cdot (1 - q) + \rho_g \cdot q$$

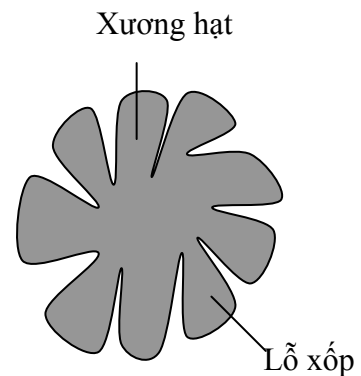
Với : ρ_s : khối lượng riêng của xương hạt (kg/m^3)

q : độ xốp của hạt

Nếu ta bỏ qua khối lượng thể tích của pha khí nằm giữa các hạt xúc tác thì :

$$e_p = \frac{\rho_c}{\rho_p}$$

$$\text{Và: } 1 - q = \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad \text{hay} \quad q = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s}$$



• Bài tập áp dụng :

Tính khối lượng thể tích của tầng xúc tác rắn cho thiết bị khử lưu huỳnh cho gasoil, có thành phần là CoO , Mo_2O_3 trên chất mang là Alumine. Biết :

- khối lượng riêng của xương hạt $\rho_s = 2231 \text{ (kg/m}^3)$;
- khối lượng thể tích của pha khí nằm giữa các hạt xúc tác : $\rho_g = 1 \text{ (kg/m}^3)$
- độ xốp của hạt $q = 0,5$;
- độ rỗng của tầng xúc tác $1 - e_p = 0,4$

Giải :

Khối lượng thể tích của hạt xúc tác :

$$\rho_p = (1 - q) \rho_s + \rho_g \cdot q = (1 - 0,5) \times 2231 + 1 \times 0,5 = 1116 \text{ (kg/m}^3)$$

Khối lượng thể tích của tầng xúc tác :

$$\rho_c = \rho_p \cdot e_p + \rho_g \cdot (1 - e_p) = 1116 \times 0,6 + 1 \times 0,4 = 670 (\text{kg} / \text{m}^3)$$

V.3.b Cơ chế của phản ứng hệ khí với chất xúc tác rắn (2 pha)

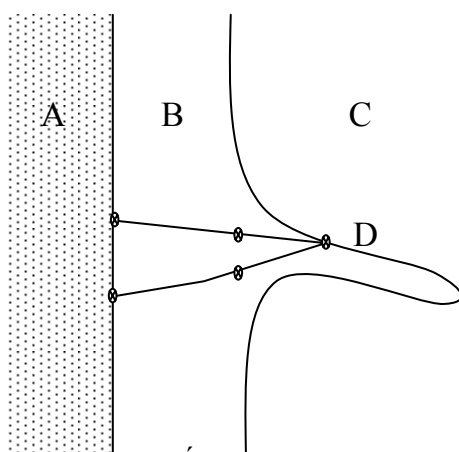
- ◆ Quá trình phản ứng xảy ra trên hạt xúc tác theo các bước sau :
 1. Quá trình di chuyển chất tham gia phản ứng qua lớp biên thủy lực do kết hợp giữa đối lưu và khuếch tán
 2. Khuếch tán vào mao quản của hạt xúc tác đến các tâm hoạt hóa
 3. Hấp phụ trên các tâm hoạt hóa
 4. Phản ứng hóa học tạo sản phẩm
 5. Nhả sản phẩm
 6. Khuếch tán sản phẩm từ tâm hoạt hóa ra khỏi mao quản đến bề mặt hạt xúc tác
 7. Di chuyển sản phẩm qua lớp biên thủy lực vào dòng khí

⇒ Như vậy, quá trình phản ứng hệ khí-rắn bao gồm các quá trình chính sau :

1. Quá trình di chuyển chất qua lớp biên thủy lực do kết hợp giữa đối lưu và khuếch tán (bước 1 và 7). Quá trình này được gọi là quá trình cấp khối ngoài
2. Quá trình khuếch tán vào mao quản (bước 2 và 6). Về nguyên lý được miêu tả bằng định luật khuếch tán (định luật Fick II) và được gọi là khuếch tán trong
3. Quá trình hấp phụ và nhả hấp phụ (bước 3 và 5)
4. Quá trình phản ứng hóa học (bước 4)

Quá trình hấp phụ, nhả hấp phụ và phản ứng hóa học đều xảy ra ở tâm hoạt hóa trong mao quản

Hình : Cơ chế quá trình phản ứng với chất xúc tác rắn xốp



- A- Dòng khí
- B- Lớp biên
- C- Hạt xúc tác
- D- Mao quản trong hạt xúc tác

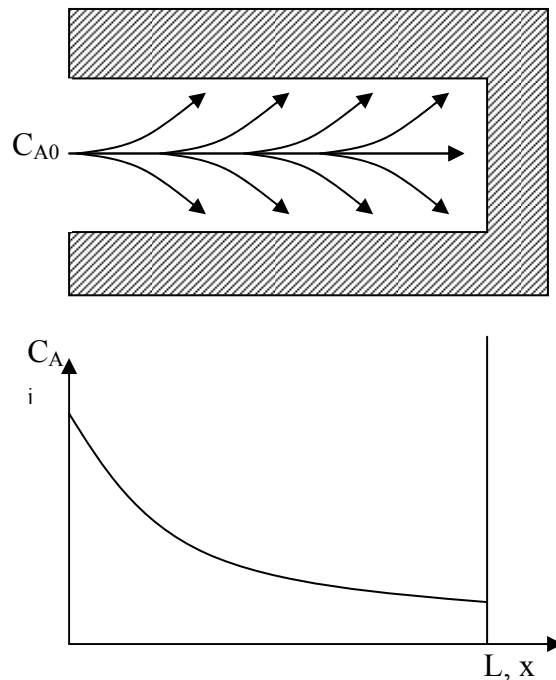
- ◆ Quá trình khuếch tán trong tuân theo định luật Fick II, nếu chỉ xét sự khuếch tán theo trục hoành x thì biến thiên nồng độ của cấu tử khuếch tán j theo thời gian và chiều dài

mao quản là :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \cdot \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2}$$

Với D_j - hệ số khuếch tán của cấu tử j

Hình : Sự thay đổi nồng độ của cấu tử A theo chiều dài mao quản



C_A - nồng độ của cấu tử A trên bề mặt xúc tác

L - chiều dài mao quản

x - hướng khuếch tán theo chiều dài mao quản

- ◆ Quá trình phản ứng khí - rắn trên gọi là quá trình hấp phụ hóa học, có những đặc điểm sau :
 - Lực hấp phụ là lực liên kết hóa học
 - Nhiệt hấp phụ tương đương bằng nhiệt hóa học (khoảng từ $10^4 \div 10^5$ kcal/kmol) và có ảnh hưởng lớn đến vận tốc phản ứng
 - Có tính một chiều \Leftrightarrow cấu tử bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác trở thành chất hoạt hóa trung gian và tiếp tục tham gia vào phản ứng hóa học
 - liên kết trên bề mặt mạnh
 - hấp phụ hóa học xảy ra với từng cấu tử riêng rẽ
 - khi nhiệt độ tăng thì tốc độ quá trình hấp phụ hóa học tăng
 - chỉ xảy ra ở tâm hoạt hóa
- ◆ Chúng ta phân biệt với quá trình hấp phụ vật lý, có những đặc điểm sau :
 - Lực hấp phụ là lực Van der Waals, chỉ giữ lại các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt hạt xúc tác, cấu trúc phân tử của các phân tử bị hấp phụ không bị thay đổi
 - Nhiệt hấp phụ tương đương bằng nhiệt ngưng tụ và ảnh hưởng không đáng kể đến tốc độ của quá trình
 - Có tính thuận nghịch
 - liên kết trên bề mặt yếu

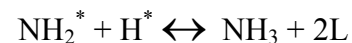
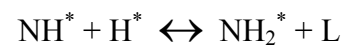
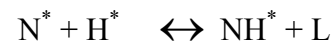
- quá trình hấp phụ hầu như không phụ thuộc vào cấu trúc phân tử mà chỉ phụ thuộc vào độ lớn của phân tử
- khi nhiệt độ tăng thì tốc độ quá trình hấp phụ giảm
- Có khả năng hấp phụ trên toàn bề mặt

∴ Ví dụ : Xét quá trình tổng hợp amoniac bằng phương pháp hấp phụ : thường được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất cao có xúc tác sắt. Amoniacc có ý nghĩa rất lớn trong công nghiệp hóa chất để sản xuất phân đạm.

◆ Người ta giả thiết quá trình trên được thực hiện trong các điều kiện sau :

- H_2 và N_2 bị hấp phụ dưới dạng nguyên tử
- Amoniacc tạo ra do 2 hợp chất trung gian không bền ở trạng thái hấp phụ

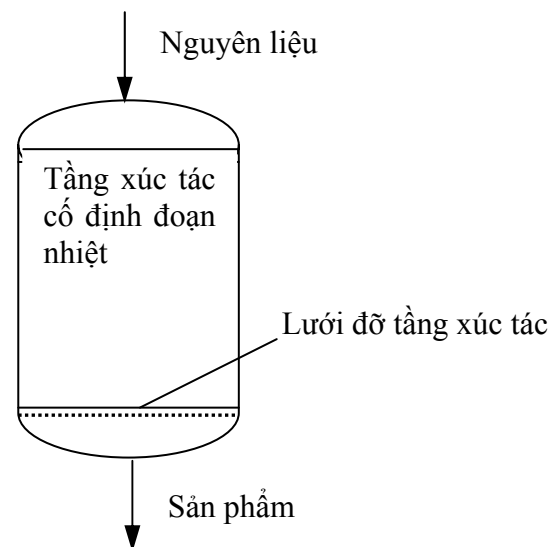
◆ Như vậy, cơ chế phản ứng được miêu tả như sau :



V.3.c Thiết bị phản ứng xúc tác rắn một pha lưu thể (khí hoặc lỏng)

V.3.c.1 Tầng xúc tác cố định

- Kích thước của hạt xúc tác khoảng $1 \div 5$ mm ;
- Thường là tầng xúc tác cố định đoạn nhiệt, có cấu tạo đơn giản ;
- Sơ đồ :



Hình V-2 : Sơ đồ thiết bị phản ứng 2 pha, tầng xúc tác cố định

- Thiết bị phản ứng đoạn nhiệt được sử dụng ngay trong trường hợp phản ứng là thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt. Lúc đó, tầng xúc tác sẽ được chia thành nhiều đoạn để dễ dàng trong việc điều chỉnh nhiệt độ của lưu thể phản ứng.
- Chẳng hạn, đối với một phản ứng tỏa nhiệt, người ta có thể làm giảm nhiệt độ của dòng lưu thể ra khỏi mỗi đoạn xúc tác bằng cách cho qua một thiết bị trao đổi nhiệt hoặc cho phun vào một dòng lưu thể lạnh. Dòng lưu thể lạnh này có thể là dòng lỏng hoặc dòng khí, thông thường người ta sử dụng ngay một trong những tác chất để làm lạnh.

Nếu gọi T_0 : nhiệt độ của dòng lưu thể đi vào tầng xúc tác thứ nhất

T_1 : nhiệt độ của dòng lưu thể ra khỏi tầng xúc tác thứ nhất

T_2 : nhiệt độ của dòng lưu thể đi vào tầng xúc tác thứ hai

T_3 : nhiệt độ của dòng lưu thể ra khỏi tầng xúc tác thứ hai

Như vậy, khi dòng lưu thể đi qua tầng xúc tác thứ nhất thì sẽ đạt được độ chuyển hóa x_1 và nhiệt độ sẽ tăng từ T_0 lên T_1 . Sau đó, nhờ dòng lưu thể lạnh hoặc qua một thiết bị trao đổi nhiệt bên ngoài mà nhiệt độ của dòng lưu thể sẽ giảm từ T_1 đến T_2 và đi vào tầng xúc tác thứ hai. Sau khi đi qua tầng xúc tác thứ hai thì sẽ đạt được độ chuyển hóa x_2 và nhiệt độ sẽ tăng từ T_2 lên T_3 . Như vậy, sau khi qua hai tầng xúc tác, độ chuyển hóa đạt được sẽ là :

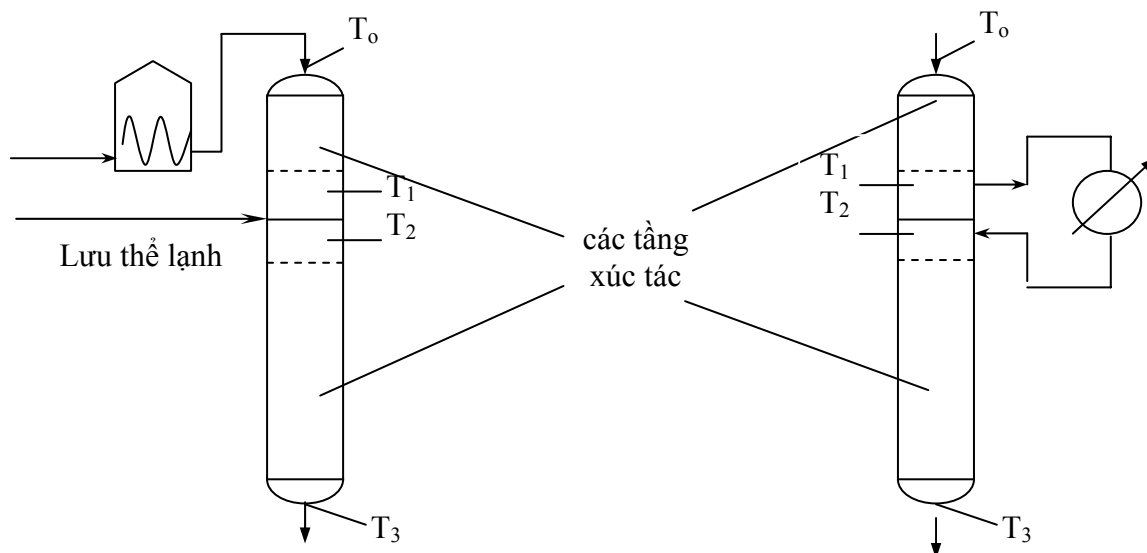
$$x = x_1 + x_2$$

Đồng thời độ chênh nhiệt độ giữa đầu vào và đầu ra ở mỗi tầng xúc tác bé hơn, đảm bảo cho điều kiện vận hành đoạn nhiệt của thiết bị phản ứng.

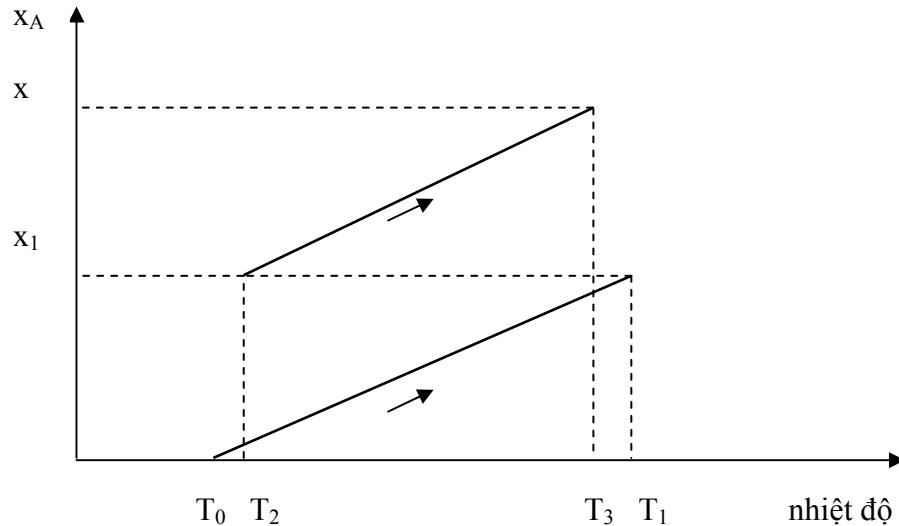
Hình V-3 : Hai phương thức làm nguội tầng xúc tác

a- Dùng lưu thể lạnh

b- Trao đổi nhiệt bên ngoài



Hình V-4 : Đường biểu diễn sự biến thiên của độ chuyển hóa theo nhiệt độ của tầng xúc tác



- Đối với phản ứng thu nhiệt, người ta phải tiến hành đốt nóng lại dòng lưu thể giữa các tầng xúc tác. Tùy theo nhiệt độ vận hành của thiết bị phản ứng mà sẽ sử dụng thiết bị trao đổi nhiệt hoặc lò để đốt nóng lại dòng lưu thể. Cụ thể, trong quá trình reforming xúc tác, người ta thường bố trí 3 hoặc 4 thiết bị phản ứng mắc nối tiếp, có các lò đốt xen kẽ.
- Trong trường hợp phản ứng thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt mạnh, người ta bắt buộc phải cấp nhiệt hoặc loại bớt nhiệt ngay trong tầng xúc tác. Chất xúc tác sẽ được nhồi trong một hệ chùm ống song song và hệ chùm ống này được đặt trong lò đốt, được đốt trực tiếp bằng các mỏ đốt (trong trường hợp phản ứng thu nhiệt mạnh) hoặc chúng sẽ được nhúng chìm trong một dòng lưu thể lạnh (trong trường hợp phản ứng tỏa nhiệt mạnh). Để đảm bảo quá trình trao đổi nhiệt bên ngoài ống và trong lòng chất xúc tác được tốt, người ta thường thiết kế hệ chùm ống có $\Phi \leq 60$ mm.
- Đối với phản ứng bậc 1 ($A_1 \Rightarrow A_2$), giả sử hệ phản ứng là đoạn nhiệt, phương trình cân bằng nhiệt được viết như sau :

$$C_{Af} = C_{Ao} \exp\left(-\frac{K_1 A_S S H}{v}\right) = C_{Ao} \exp\left(-\frac{K_1 A_S V}{v}\right)$$

Với : C_{Ao} - nồng độ của cấu tử A_1 ở đầu vào của thiết bị phản ứng (kmol/m^3)

C_{Af} - nồng độ của cấu tử A_1 ở đầu ra của thiết bị phản ứng (kmol/m^3)

K_1 - hằng số động học của quá trình khuếch tán của cấu tử A_1 đến bề mặt ngoài của hạt xúc tác ;

A_S - diện tích bề mặt riêng của hạt xúc tác, bằng tỉ số giữa tổng diện tích bề mặt của các hạt xúc tác trên thể tích của tầng xúc tác (m^{-1})

v - lưu lượng thể tích của hỗn hợp phản ứng (m^3/s)

S - tiết diện ngang của tầng xúc tác (m^2)

H - chiều cao của tầng xúc tác (m)

V - thể tích của tầng xúc tác (m^3)

Trong công thức trên, thời gian tiếp xúc \mathfrak{S} của cấu tử A_1 với chất xúc tác được tính bằng :

$$\mathfrak{S} = V/v \quad (s)$$

Người ta đưa ra một khái niệm mới là vận tốc truyền thể tích VVH hoặc vận tốc truyền khối lượng PPH :

$$VVH = \frac{1}{\mathfrak{S}} = \frac{\text{lưu lượng thể tích của nguyên liệu (m}^3/h)}{\text{thể tích của tầng xúc tác (m}^3)} \quad (h^{-1})$$

$$PPH = VVH \times \frac{\rho_F}{\rho_C}$$

Với : ρ_F - khối lượng thể tích của hỗn hợp phản ứng ở điều kiện xác định VVH

ρ_C - khối lượng thể tích của tầng xúc tác.

- Thông thường, người ta xác định VVH ở điều kiện nhiệt độ và áp suất ở đầu vào của thiết bị phản ứng. Tuy nhiên, trong một số trường hợp người ta xác định VVH ở điều kiện chuẩn 15 °C.
- Trong thực tế, tỉ số giữa chiều cao H của tầng xúc tác trên đường kính của hạt xúc tác phải lớn hơn 50 :

$$\frac{H}{d_p} > 50$$

- Trong trường hợp lưu thể là pha lỏng thì tỉ số này rất lớn, khoảng 10^4 ;
- Tổn thất áp suất cho phép trên một đơn vị chiều dài của tầng xúc tác phải $< 2500 \text{ Pa/m}$ để đảm bảo quá trình vận hành của thiết bị phản ứng. Giá trị của tổn thất áp suất qua tầng hạt xúc tác được xác định bằng biểu thức của Ergun :

$$\frac{\Delta P}{H} = A \frac{\varepsilon_p^2}{(1 - \varepsilon_p)^3} \frac{\mu_F V_{SF}}{d_p^2} + B \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)^3} \frac{\rho_F V_{SF}^2}{d_p}$$

Với : ε_p : phần thể tích của các hạt xúc tác ;

V_{SF} : vận tốc bề mặt của lưu thể ; đối với pha lỏng : $V_{SF} \geq 1 \text{ cm/s}$

μ_F : độ nhớt động học của lưu thể ;

A, B : các hệ số ; đối với các hạt xúc tác dạng bi cầu thì : $A = 150$; $B = 1,75$

V.3.c.2 Tầng xúc tác di động

- Các hạt chất xúc tác chuyển động tịnh tiến trong thiết bị phản ứng dạng ống từ trên xuống dưới tác dụng của lực trọng trường ;
- Theo chiều chuyển động của lưu thể, người ta phân biệt :
 - thiết bị phản ứng xuôi dòng : nếu lưu thể chuyển động từ trên xuống ;
 - thiết bị phản ứng ngược dòng : nếu lưu thể chuyển động từ dưới lên ;
 - thiết bị phản ứng chéo dòng : nếu lưu thể chuyển động theo phương ngang.

- Ta xét chủ yếu thiết bị phản ứng chéo dòng, thường được sử dụng trong quá trình reforming - xúc tác được tái sinh liên tục (régénératif) :
 - Trong đó, chất xúc tác chuyển động giữa 2 lớp lưới trụ đồng tâm. Nguyên liệu sẽ đi qua lớp lưới ngoài, xuyên ngang tầng xúc tác và sản phẩm được lấy ra qua lớp lưới trong.
 - Tổn thất áp suất qua lớp xúc tác cũng có thể được xác định qua biểu thức của Ergun. Tuy nhiên, trong trường hợp này phải xác định giá trị $(1 - e_p)$: độ rỗng của tầng xúc tác di động một cách chính xác bằng thực nghiệm cho mỗi loại chất xúc tác.
 - Sự tuần hoàn của chất xúc tác thường được đảm bảo bằng thiết bị nâng khí động thẳng đứng. Khi chất xúc tác đi xuống phía dưới của thiết bị phản ứng hoặc thiết bị tái sinh (có mật độ sít đặc : phase dense) sẽ được đưa vào bộ phận nâng khí động (Hình 7.11). Lúc đó, dòng khí thứ cấp sẽ đẩy các hạt xúc tác vào ống nâng chính giữa, tại đây, chúng lại được dòng khí sơ cấp kéo lên (có mật độ loãng : phase diluée) đến bình chứa chất xúc tác ở phía trên. Từ đó, chúng lại chuyển động xuống thiết bị phản ứng dưới tác dụng của lực trọng trường. Như vậy, lưu lượng chất xúc tác tuần hoàn liên tục trong hệ thống được điều khiển bởi năng suất của thiết bị nâng khí động.

V.3.c.3 Tầng xúc tác sôi

- Trong trường hợp này, tầng xúc tác ở trạng thái tầng sôi do các hạt chất xúc tác được kéo lên (bởi một hay nhiều lưu thể chuyển động từ dưới lên trên) rồi lại rơi xuống dưới tác dụng của lực trọng trường.
- Theo bản chất của các lưu thể, người ta phân biệt :
 - Tầng sôi khí - rắn ;
 - Tầng sôi lỏng - rắn ;
 - Tầng sôi khí - lỏng - rắn ;
- Chuyển động tầng sôi của các hạt chất xúc tác chỉ đạt được khi vận tốc chuyển động từ dưới lên của lưu thể vượt quá một giới hạn nào đó và được gọi là vận tốc bề mặt tối thiểu của lưu thể $(V_{SF})_m$: vượt quá vận tốc này, tầng xúc tác ở trạng thái tầng sôi ; bé hơn vận tốc này, tầng xúc tác trở về trạng thái cố định.

$$(V_{SF})_m = \frac{33,7\mu_F}{d_p\rho_F} \left| \left(1 + \frac{3,6 \times 10^{-5}(\rho_P - \rho_F)\rho_F d_p^3 g}{\mu_F^2} \right)^{1/2} - 1 \right|$$

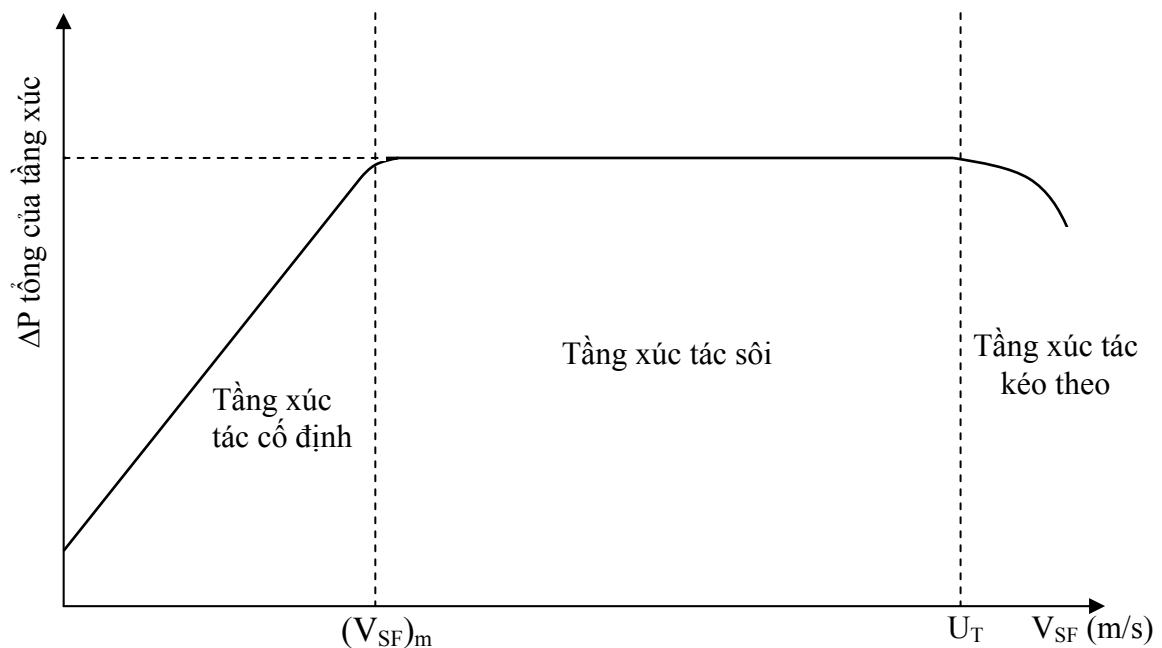
- Khi cho một dòng lưu thể đi từ dưới lên qua một tầng xúc tác rắn, người ta đo độ tổn thất áp suất phụ thuộc vào vận tốc bề mặt V_{SF} của lưu thể và thu được một đường cong như hình 7.13.
- Khi $V_{SF} < (V_{SF})_m$: Tổn thất áp suất tăng khi V_{SF} tăng.
- Khi $V_{SF} > (V_{SF})_m$: Tổn thất áp suất không đổi khi V_{SF} tăng. Lúc đó, khối lượng biểu kiến của tầng xúc tác xem như không đổi
- Khi $V_{SF} = u_T$: Tổn thất áp suất giảm khi V_{SF} tăng, với u_T là vận tốc kéo theo các hạt xúc tác. Lúc đó, lực kéo của lưu thể sẽ thắng lực trọng trường và hạt chất xúc tác sẽ bị kéo theo dòng lưu thể.

- Chuẩn số Reynolds : $Re = \frac{d_p (V_{SF})_m \rho_F}{\mu_F}$
- Khi $Re < 1$: Xác định u_T theo định luật Stokes : $u_T = \frac{(\rho_P - \rho_F)gd_p^2}{18\mu_F}$
- Khi $Re > 10^3$: Xác định u_T theo định luật Newton : $u_T^2 = 3,1 \frac{(\rho_P - \rho_F)gd_p}{\rho_F}$
- Khi $1 < Re < 10^3$: Áp dụng công thức : $\ln C_D = -5,50 + \frac{69,43}{\ln(Re) + 7,99}$

Với C_D : hệ số kéo theo ;

Và tính u_T theo công thức :

$$u_T^2 = \frac{4(\rho_P - \rho_F)gd_p}{3 C_D \cdot \rho_F}$$



- Để tránh sự kéo theo nhiều hạt xúc tác theo các dòng lưu thể, ta chọn vận tốc bề mặt của dòng lưu thể sao cho : $(V_{SF})_m < V_{SF} < u_T$

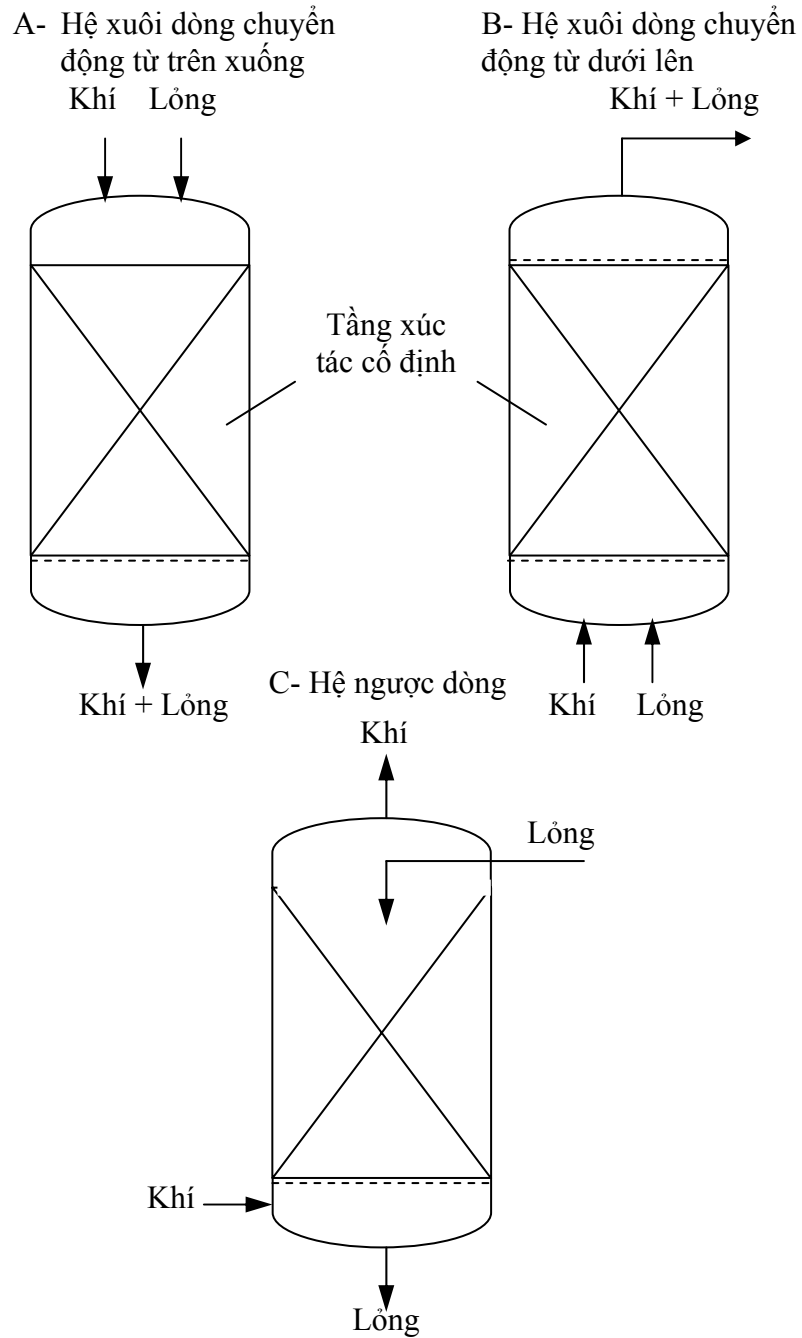
Tuy nhiên, vận tốc bề mặt tối thiểu $(V_{SF})_m$ được tính trên cơ sở đường kính trung bình d_p của tầng xúc tác, trong khi đó, đối với u_T thì được tính trên cơ sở d_p là đường kính trung bình của các hạt bé nhất.

- Trong trường hợp thiết bị phản ứng tầng xúc tác kéo theo, người ta phải cố gắng tạo cho dòng lưu thể một vận tốc bề mặt V_{SF} tối thiểu bằng u_T tương ứng với đường kính của các hạt lớn nhất sẽ được kéo theo bởi dòng lưu thể.

V.3.d Thiết bị phản ứng xúc tác rắn nhiều pha

V.3.d.1 Thiết bị phản ứng ba pha với tầng xúc tác cố định

- Tùy thuộc vào chiều chuyển động của hai pha khí và lỏng mà phân thành 3 loại :
 - Hệ xuôi dòng chuyển động từ trên xuống ;
 - Hệ xuôi dòng chuyển động từ dưới lên ;
 - Hệ ngược dòng ;



V.3.d.1.1 Hệ xuôi dòng chuyển động từ trên xuống :

- thường được sử dụng nhất do dễ vận hành ;
- hiệu suất của thiết bị phản ứng phụ thuộc vào hiệu suất của đĩa phân phối lỏng ở phía trên tầng xúc tác ;
- Lượng lỏng tối thiểu để thấm ướt toàn bộ tầng xúc tác :

$$L_m = 0,47 \times \frac{e_p}{d_p} \left(\frac{\mu_L \rho_L}{g} \right)^{1/5} \sigma^{3/5}$$

- Tổng thất áp suất trên một đơn vị chiều dài của tầng xúc tác được xác định theo công thức sau :

$$\left(\frac{\Delta P}{H} \right)_{LG} = \delta_{LG} - g(\beta_L \cdot \rho_L + (1 - \beta_L) \rho_G)$$

Với β_L – Hệ số bão hoà lỏng và được tính theo biểu thức :

$$\beta_L = 1 - 10^{-\Gamma} \quad \text{Với} \quad \Gamma = 1,22 \times X_G^{0,15} \times Re_L^{-0,2} \times We_L^{0,15}$$

$$X_G = \frac{V_{SG}}{V_{SL}} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \quad Re_L = \frac{\rho_L \cdot V_{SL} \cdot d_p}{\mu_L} \quad We_L = \frac{\rho_L \cdot V_{SL}^2 \cdot d_p}{\sigma} \quad (\text{chuẩn số Weber})$$

$$\delta_{LG} = F_{LG} \frac{2 \rho_G V_{SG}^2}{d_h} \quad \text{Với } d_h \text{ là đường kính thủy lực của hạt xúc tác : } d_h = d_p \left(\frac{16(1 - e_p)^3}{9\pi e_p^2} \right)^{1/3}$$

$$\text{Và : } F_{LG} = \kappa^{-1,5} (31,3 + 17,5 \times \kappa^{-0,5}) \quad \text{Với : } \kappa = X_G (Re_L \cdot We_L)^{0,25}$$

$X_G, Re_L, We_L, \Gamma, \kappa, F_{LG}$ đều là các đại lượng không thứ nguyên

- Ta cũng tính được phần thể tích của thiết bị phản ứng bị chiếm chỗ bởi pha lỏng và pha khí theo biểu thức sau :

$$e_L = \beta_L (1 - e_p) \quad \text{và} \quad e_G = (1 - \beta_L) (1 - e_p)$$

V.3.d.1.2 Hệ xuôi dòng chuyển động từ dưới lên

- Không cần bộ phận phân phối lỏng mà vẫn đảm bảo pha lỏng thấm ướt toàn bộ các hạt xúc tác trong tầng xúc tác ;
- Chỉ sử dụng trong trường hợp năng suất nhỏ, đặc biệt đối với các mô hình thiết bị phản ứng thí nghiệm ;
- Tổng thất áp suất cũng được tính như trường hợp trên với giả thiết rằng tầng xúc tác là cố định, các hạt xúc tác không bị kéo theo bởi các dòng lưu thể đi lên.

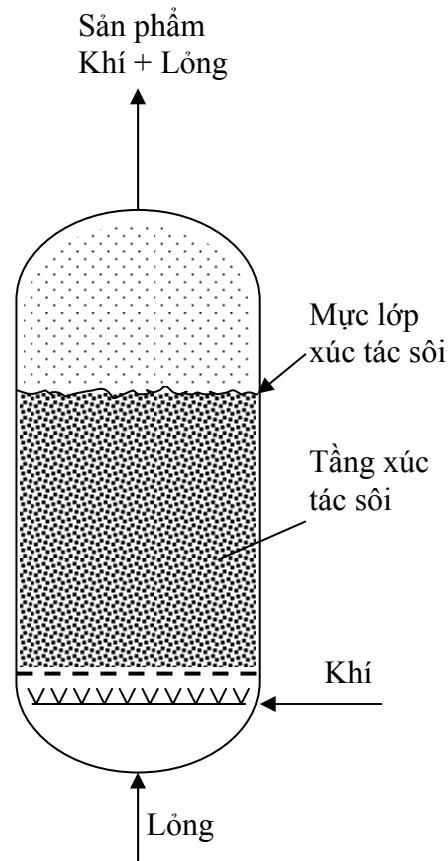
V.3.d.1.3 Hệ ngược dòng

- Được ứng dụng trong một số quá trình thực tế, nhất là Đối với các quá trình phản ứng cân bằng ;
- Đặc biệt hiệu quả đối với thiết bị « chưng cất - phản ứng » (distillation réactive) sử dụng trong quá trình tổng hợp MTBE. Chất xúc tác trong trường hợp này là nhựa trao đổi ion dạng bị cầu, đường kính khoảng 1 mm. Đây là thiết bị kết hợp giữa tháp chưng cất và thiết

bị phản ứng, trong đó khu vực phản ứng nằm ở phần trên với nhiều tầng xúc tác. Như vậy, người ta thực hiện đồng thời quá trình tách MTBE sản phẩm và quá trình chuyển hóa iso-butène. Theo nguyên tắc Le Chatellier, với một phản ứng thuận nghịch, khi ta tiến hành loại một cấu tử nào đó thì cân bằng sẽ dịch chuyển về phía tạo thành cấu tử này. Ở đây, sản phẩm MTBE tạo thành được tách ra liên tục nhờ chưng cất nên cân bằng của phản ứng dịch chuyển triệt để về phía tạo thành MTBE nên hiệu suất chuyển hóa iso-butène rất cao.

V.3.d.2 Thiết bị phản ứng ba pha với tầng xúc tác sôi (A lit bouillonnant)

- Sơ đồ :



- Hai pha lỏng và khí vào thiết bị phản ứng, đi từ dưới lên và tạo ra trạng thái chuyển động sôi dưới dạng huyền phù cho các hạt xúc tác có đường kính khoảng $1 \div 5$ mm. Sau đó, hỗn hợp sản phẩm khí - lỏng đi ra từ phần trên của thiết bị phản ứng mà không kéo theo các hạt xúc tác.
- Xác định vận tốc bề mặt tối thiểu của các lưu thể : Ta áp dụng biểu thức đã được đề cập đến trong phần thiết bị phản ứng tầng sôi xúc tác rắn 1 lưu thể, nhưng ở đây sẽ bao gồm hai đại lượng tính cho hai lưu thể lỏng và khí.

$$(V_{SL})_m = \frac{33,7\mu_L}{d_p\rho_L} \left| \left(1 + \frac{3,6 \times 10^{-5} (\rho_p - \rho_L)\rho_L d_p^3 g}{\mu_L^2} \right)^{1/2} - 1 \right|$$

$$(V_{SG})_m = \frac{33,7\mu_G}{d_p\rho_G} \left| \left(1 + \frac{3,6 \times 10^{-5} (\rho_p - \rho_G)\rho_G d_p^3 g}{\mu_G^2} \right)^{1/2} - 1 \right|$$

- Tổng thất áp suất được tính đơn giản dựa trên áp suất tĩnh :

$$\Delta P = (\rho_p e_p + \rho_L e_L + \rho_G e_G) Hg$$

Với H - chiều cao của tầng xúc tác sôi.

Và e_L được xác định theo công thức :

$$e_L = 1,504(Fr)_G^{-0,086} (Fr)_L^{0,234} (Re)_L^{-0,082} (We)^{0,092}$$

Với Fr - chuẩn số Froude : $(Fr)_G = \frac{V_{SG}^2}{g \cdot d_p}$ và $(Fr)_L = \frac{V_{SL}^2}{g \cdot d_p}$

We - chuẩn số Weber : $We = \frac{V_{SG} \cdot \mu_L}{\sigma}$

Ta lại có biểu thức : $(e_L + e_G) = 1,40(Fr)_L^{0,17} (We)^{0,078} = 1 - e_p$

Từ đó ta tính được tổng thất áp suất ΔP và nên cộng thêm giá trị tổng thất áp suất do đĩa phân phối lỏng khí.

V.4 Phản ứng rắn - lưu chất không xúc tác

V.4.a Đại cương

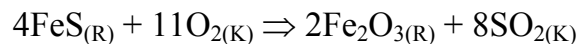
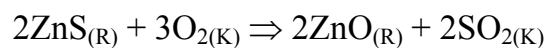
- ♦ Xét các phản ứng xảy ra giữa pha khí (hoặc pha lỏng) với pha rắn không phải là chất xúc tác :

A (lưu chất) + bB (rắn) \Rightarrow sản phẩm ở pha lỏng (pha khí) /pha rắn hoặc cả hai pha

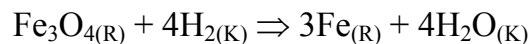
- ♦ Chia làm 2 loại :

- Những phản ứng trong đó hạt rắn không thay đổi kích thước đáng kể như :

- phản ứng oxy hóa hoặc phản ứng ngưng tụ để cho oxyt kim loại :



- phản ứng điều chế kim loại từ oxyt kim loại :

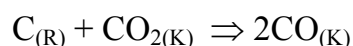
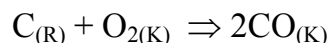
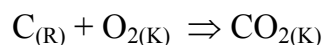


- phản ứng mạ kim loại để bảo vệ bề mặt kim loại :

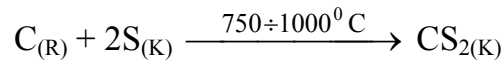


- Những phản ứng trong đó kích thước hạt rắn thay đổi đáng kể như :

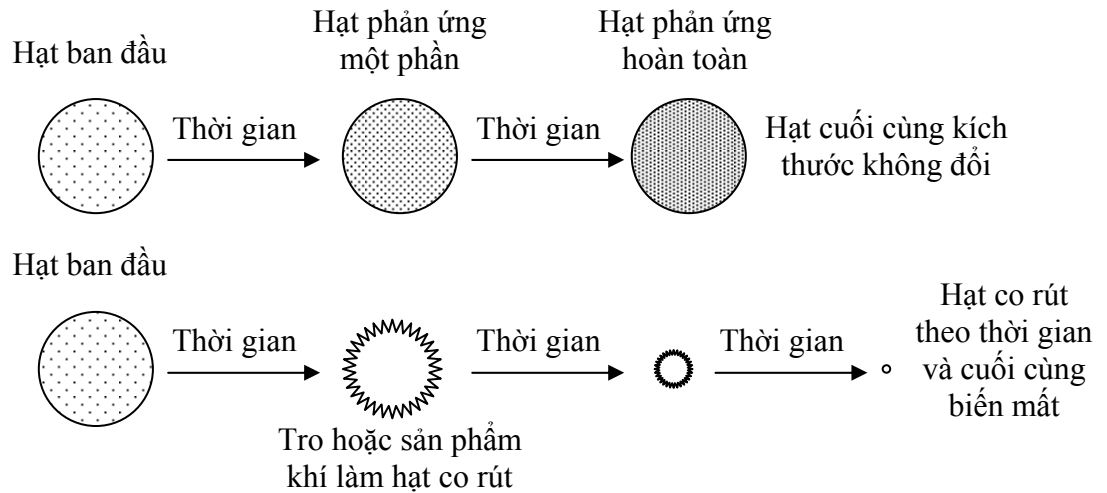
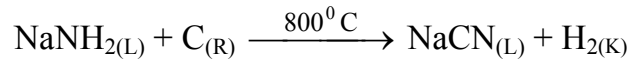
- phản ứng cháy của than, củi :



- phản ứng sản xuất carbon disulfur :

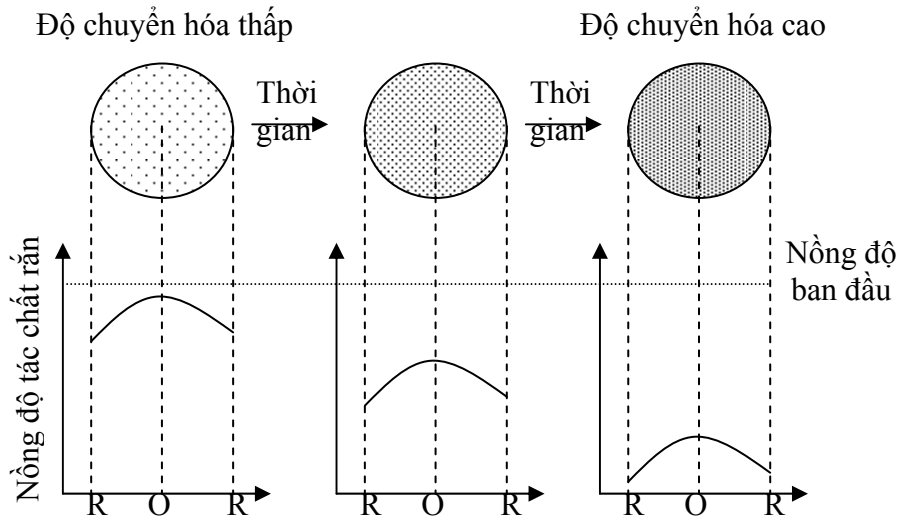


- sản xuất cyanur natri từ Natri amid :



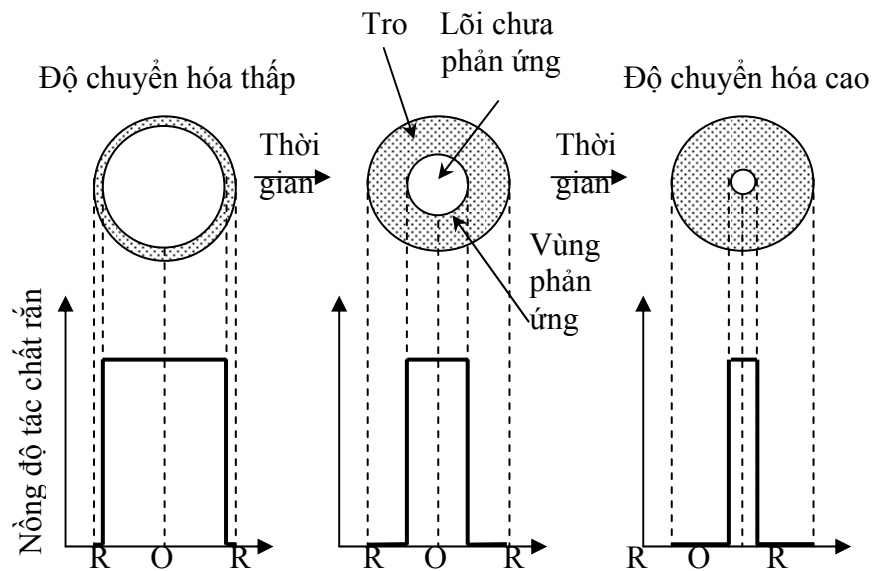
V.4.b Mô hình phản ứng

- ◆ Để thiết lập biểu thức vận tốc phản ứng rắn - lưu chất không có chất xúc tác, ta phải xác định rõ mô hình phản ứng xảy ra. Nếu đã chọn mô hình thì phải chấp nhận biểu thức vận tốc tương đương và ngược lại.
- ◆ Có 2 mô hình được lý tưởng hóa đơn giản là :
 - *Mô hình chuyển hóa liên tục* : tác chất khí (hoặc lỏng) 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 tham gia phản ứng liên tục trong toàn bộ hạt
 - *Mô hình lõi chưa chuyển hóa* : tác chất khí ban đầu chỉ xâm nhập vào 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, bỏ lại ở bên ngoài lớp vật chất đã hoàn toàn chuyển hóa và những chất trơ (tro). Như vậy, tại thời điểm bất kỳ luôn luôn tồn tại lõi vật chất chưa chuyển hóa có đường kính giảm dần theo thời gian phản ứng



Hình : Mô hình chuyển hóa liên tục

- ◆ Thực tế cho thấy : mô hình lõi chưa chuyển hóa phản ánh được nhiều trường hợp của



Hình : Mô hình lõi chưa chuyển hóa

phản ứng lưu chất - rắn một cách khá trung thực (ta thường quan sát thấy một lớp tro bao bọc lõi tác chất chưa phản ứng) \Rightarrow dùng mô hình này để thiết lập phương trình vận tốc và sau đó áp dụng vào thiết kế. Để thuận lợi, ta xét lưu thể xung quanh chất rắn là chất khí, với chất lỏng chứng minh hoàn toàn tương tự

V.4.c Vận tốc phản ứng theo mô hình lõi chưa chuyển hóa

Mô hình bao gồm 5 giai đoạn xảy ra nối tiếp nhau :

- 1- Tác chất khí A khuếch tán qua lớp phim khí bao bọc xung quanh hạt rắn (lớp biên thủy lực) 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 tác chất khí A và chất rắn xảy ra trên bề mặt lõi chất rắn chưa phản ứng

- 4- Các sản phẩm tạo thành ở thể khí sẽ khuếch tán qua lớp tro để đến bề mặt ngoài hạt rắn
- 5- Các sản phẩm tạo thành ở thể khí sẽ tiếp tục khuếch tán qua lớp phim khí để nhập vào trong dòng khí

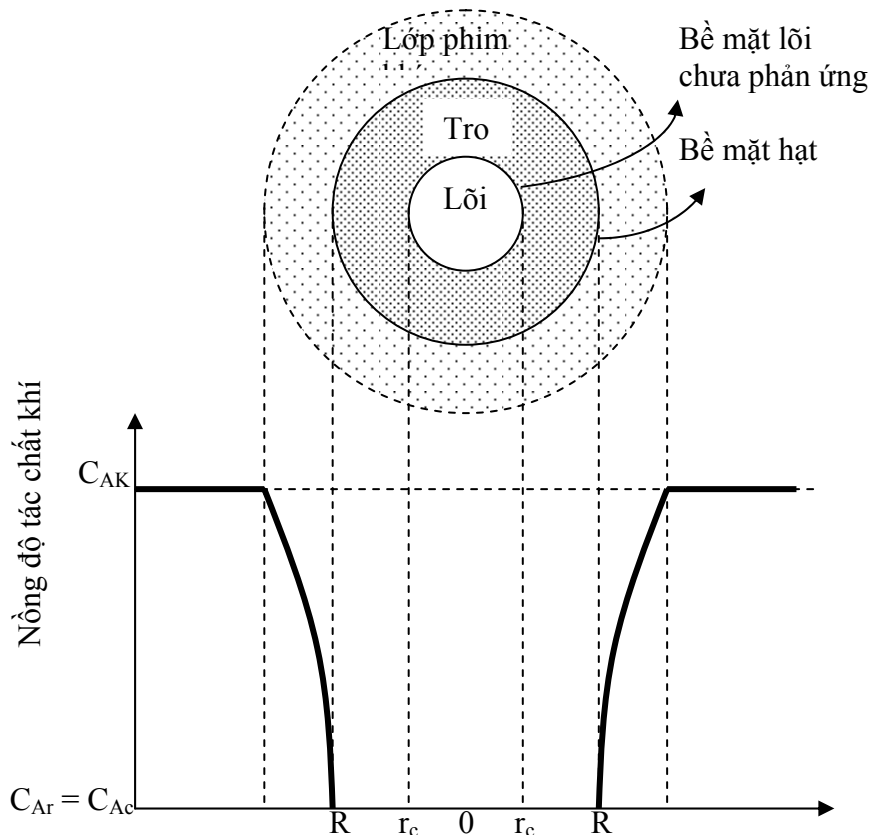
Mô hình trên đây là mô hình tổng quát, có nhiều trường hợp sẽ thiếu một hoặc nhiều giai đoạn trên, chẳng hạn sản phẩm không sinh ra sản phẩm khí hoặc phản ứng không thuận nghịch thì giai đoạn 4 và 5 sẽ không tạo nên trở lực nào cho phản ứng. Ngoài ra, ta còn có thể đơn giản hóa mô hình bằng khái niệm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



Để đơn giản việc phân tích mô hình lõi chưa chuyển hóa, ta xem hạt rắn là hạt đơn hình cầu và các giai đoạn thành phần có thể được xem như thuộc 3 dạng trở lực chính :

- trở lực do khuếch tán qua lớp phim khí
- trở lực do khuếch tán qua lớp tro
- trở lực do phản ứng

V.4.c.1 Giai đoạn khuếch tán qua lớp phim khí là giai đoạn kiểm soát



Gọi : R - bán kính của hạt rắn ban đầu

r_c - bán kính lõi chưa chuyển hóa

C_{AK} , C_{Ar} , C_{Ac} - nồng độ tác chất A trong dòng khí, tại bề mặt hạt ban đầu và tại bề mặt lõi chưa chuyển hóa

Trong trường hợp này nồng độ của tác chất tại mặt giao tiếp giữa lớp phim khí và lớp tro luôn luôn bằng 0 : $C_{Ak} - C_{Ar} = C_{Ak} = \text{const}$ tại mọi thời điểm

Với phản ứng không thuận nghịch : $C_{Ar} = C_{Ac} = 0$

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

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

Với : k_k là hệ số truyền khối của A trong pha khí, m/s

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

$$N_B = \rho_B \cdot V_h = \rho_B \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) \quad (2)$$

Với V_h là thể tích của hạt rắn hình cầu. Lấy vi phân phương trình trên :

$$dN_B = b dN_A = \rho_B dV_h = 4\rho_B \pi r_c^2 dr_c \quad (3)$$

Thay (3) vào (1), ta được biểu thức vận tốc biểu diễn sự biến thiên của bán kính lõi chưa chuyển hóa theo thời gian :

$$(-r_B) = -\frac{1}{S_0} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \cdot \frac{4\rho_B \pi r_c^2 dr_c}{dt} = -\frac{\rho_B \cdot r_c^2}{R^2} \cdot \frac{dr_c}{dt} = b k_k C_{Ak} \quad (4)$$

Sắp xếp lại và lấy tích phân :

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

Từ đó tính được thời gian cần thiết để đạt đến độ chuyển hóa nào đó :

$$t = \frac{\rho_B R}{3 b k C_{Ak}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right]$$

Nếu gọi θ - thời gian để hạt rắn phản ứng hoàn toàn $\Leftrightarrow r_c = 0$, ta có :

$$\theta = \frac{\rho_B R}{3 b k_k C_{Ak}} \Rightarrow \frac{t}{\theta} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$$

Và gọi x_B độ chuyển hóa của hạt rắn :

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

$$\text{Do đó : } \frac{t}{\theta} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = x_B$$

V.4.c.2 Giai đoạn khuếch tán qua lớp tro là giai đoạn kiểm soát

Trong trường hợp này, việc phân tích thiết lập phương trình vận tốc khá phức tạp vì lõi chưa chuyển hóa càng lúc càng co lại làm cho bề dày lớp tro càng ngày càng tăng thêm, nghĩa là trở lực của lớp tro tăng theo thời gian. Ta chia giai đoạn này thành 2 giai đoạn nhỏ :

- ♦ Giai đoạn 1 : trong giai đoạn này, có thể xem kích thước lõi không đổi, trong khi A khuếch tán qua lớp tro để vào bên trong. Điều này cũng hợp lý 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. Áp dụng định luật Fick II :

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \cdot D_{Ae} \frac{dC_A}{dr} \quad (5)$$

Trong đó, D_{Ae} là hệ số khuếch tán của tác chất khí qua lớp tro, m^2/s . Thường rất khó xác định giá trị của đại lượng này vì tính chất của lớp tro rất nhạy với các tạp chất không tinh khiết trong chất rắn và sự biến đổi môi trường xung quanh hạt.

Lấy tích phân qua lớp tro với r biến thiên từ R đến r_c :

$$\begin{aligned} -\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} &= 4\pi \cdot D_{Ae} \int_{C_{Ak}=C_{Ar}}^{C_{Ac}=0} dC_A \\ \Rightarrow -\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) &= 4\pi \cdot D_{Ae} C_{Ak} \quad (6) \end{aligned}$$

- ♦ Giai đoạn 2 : trong giai đoạn này, ta cho kích thước lõi chưa phản ứng thay đổi theo thời gian. Lõi càng lúc càng giảm dần kích thước trong khi đó bề dày của lớp tro tăng lên, làm giảm thông lượng khuếch tán của A. Phương trình vận tốc bây giờ chứa 3 biến số : t , N_A , r_c , do đó phải khử bớt 1 biến theo 2 biến kia trước khi lấy tích phân.

Thay phương trình (3) vào (6), tách biến số và lấy tích phân ta được :

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b \cdot D_{Ae} C_{Ak} \int_0^t dt$$

Hay thời gian cần thiết để đạt đến độ chuyển hóa nào đó :

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b D_A C_{Ak}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right]$$

Thời gian θ để hạt rắn phản ứng hoàn toàn $\Leftrightarrow r_c = 0$, ta có : $\theta = \frac{\rho_B R^2}{6b D_A C_{Ak}} \quad (7)$

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

Hay tính theo độ chuyển hóa x_B của hạt rắn : $\frac{t}{\theta} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$

V.4.c.3 Giai đoạn phản ứng hóa học là giai đoạn kiểm soát

Trong trường hợp này, phản ứng không chịu ảnh hưởng của lớp tro mà chỉ phụ thuộc vào bề mặt ngoài của lõi : $S_c = 4\pi r_c^2$. Do đó, biểu thức vận tốc phản ứng được cho bởi các phương trình (1), (2) và (3) :

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} = b k_r C_{Ak} \quad (8)$$

Với k_r là hằng số vận tốc phản ứng bậc một xảy ra trên bề mặt lõi, s^{-1}

Kết hợp (5) và (3), ta được :
$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{4\rho_B \pi r_c^2 dr_c}{dt} = -\rho_B \cdot \frac{dr_c}{dt} = b k_r C_{Ak}$$

Hay :
$$-\rho_B \cdot \int_R^{r_c} dr_c = b k_r C_{Ak} \int_0^t dt$$

Suy ra, thời gian cần thiết để đạt đến độ chuyển hóa nào đó :
$$t = \frac{\rho_B}{b k_r C_{Ak}} (R - r_c)$$

Thời gian θ để hạt rắn phản ứng hoàn toàn $\Leftrightarrow r_c = 0$, ta có :
$$\theta = \frac{\rho_B R}{b k_r C_{Ak}} \quad (9)$$

$$\Rightarrow \frac{t}{\theta} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$$

V.4.c.4 Biểu thức vận tốc trong trường hợp tổng quát

Các trở lực trên xảy ra nối tiếp nhau, do đó ta có thể kết hợp các trở lực này theo 2 cách :

- ◆ Thời gian cần thiết để đạt đến độ chuyển hóa nào đó là tổng thời gian cần thiết để vượt qua từng trở lực này : $t_\Sigma = t_{\text{phim}} + t_{\text{tro}} + t_{\text{lõi}}$
- ◆ Hay khi chuyển hóa hoàn toàn : $\theta_\Sigma = \theta_{\text{phim}} + \theta_{\text{tro}} + \theta_{\text{lõi}}$
- ◆ Kết hợp các trở lực riêng để cho biểu thức vận tốc tổng quát :

$$(-r_A) = -\frac{1}{S_0} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{b C_A}{\frac{1}{k_k} + \frac{R(R - r_c)}{r_c D_{Ae}} + \frac{R^2}{r_c^2 k_r}}$$

Hay
$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{\frac{b C_B}{\rho_B}}{\frac{r_c^2}{R^2 k_k} + \frac{(R - r_c)r_c}{R D_{Ae}} + \frac{1}{k_r}} \quad (9)$$

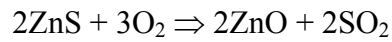
Ta thấy rằng trở lực thay đổi theo r_c nghĩa là theo sự tiến triển của phản ứng. Từ lúc hạt rắn bắt đầu phản ứng cho đến khi phản ứng hoàn toàn thì trở lực trung bình của 3 giai đoạn là :

$$-\frac{1}{S_0} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \bar{k}_r C_A = \frac{C_A}{\frac{1}{k_r} + \frac{R}{2D_{Ae}} + \frac{3}{k_r}} \quad (7)$$

Ví dụ :

Nung quặng ZnS :

- 1- Dưới dạng các hạt hình cầu đường kính 2 mm trong một dòng khí chứa 8% oxygen ở 900°C. Phản ứng xảy ra theo phương trình 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

- 2- Lập lại quá trình tính toán trên với đường kính hạt là 0,2 mm

- Biết : - khối lượng riêng của hạt rắn : 4,13 kg/m³
 - hằng số vận tốc phản ứng : $k_r = 2$ cm/s
 - áp suất : 1 at
 - hệ số khuếch tán : $D_{Ae} = 0,08$ cm²/s