

PHƯƠNG TRÌNH TỈ LƯỢNG HÓA HỌC TRONG NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG

Phạm Ngọc Anh, Vũ Đình Tiến, Nguyễn Công Bằng, Mai Xuân Kỳ

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn ngày: 10/5/2010

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Để xác định chính xác khối lượng của các cấu tử pha rắn trong nghiên cứu động học của các phản ứng dị thể không xúc tác, người ta thường dùng phương pháp đo trực tiếp trọng lượng của chúng, còn gọi là phương pháp Gravimetry. Để nghiên cứu các phản ứng chuyển hóa cacbon trong các loại than và vật liệu chứa cacbon khác nhau, phương pháp Gravimetry cũng được ứng dụng rộng rãi [1 - 3]. Thế nhưng trong nhiều phòng thí nghiệm (đặc biệt ở nước ta) đang phát triển nghiên cứu các phản ứng này lại không thể có thiết bị đo chính xác trọng lượng vật rắn trong suốt quá trình phản ứng được, mà chỉ có thể phân tích được hàm lượng chất khí trong dòng khí phản ứng chẳng hạn cacbon monoxyl (CO) và cacbon dioxyl (CO_2) bằng thiết bị phân tích tự động trực tiếp, hoặc bằng phương pháp sắc ký khí.

Trong phòng thí nghiệm của Bộ môn Máy & Thiết bị công nghiệp hóa chất – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, hàm lượng khí CO & CO_2 được phân tích trực tiếp bằng thiết bị phân tích khí tự động INFRALYT của Cộng hòa liên bang Đức, trên cơ sở hệ hương trình tỉ lượng hóa học tương ứng với hệ phản ứng, đã tính toán được chính xác biến thiên khối lượng của tất cả các cấu tử trong hệ. Bài báo trình bày ứng dụng của việc thiết lập và giải bài toán tỉ lượng hóa học trong thực nghiệm nghiên cứu động học các phản ứng dị thể không xúc tác.

2. HỆ PHƯƠNG TRÌNH TỈ LƯỢNG HÓA HỌC

Trong một hệ có N cấu tử $A_1, A_2, \dots, A_N$ và giữa chúng xảy ra M phản ứng hóa học:

$$\sum_{i=1}^N \nu_{ji} \cdot A_i = 0; \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (1)$$

bao giờ cũng có $R \leq M$ phản ứng độc lập tuyến tính và do đó chọn được R cấu tử chìa khóa tương ứng. Người ta định nghĩa độ tiến triển của phản ứng thành phần thứ j [4]:

$$X_j = \frac{\Delta n_{ji}}{\nu_{ji}} \quad (2)$$

với: Δn_{ji} : thay đổi số mol của cấu tử A_i thông qua phản ứng thứ j , (mol); ν_{ji} : hệ số tỉ lượng của cấu tử A_i trong phân tử thứ j .

Thay đổi số mol (lượng) của cấu tử A_i thông qua tất cả các phản ứng trong hệ sẽ là:

$$\Delta n_i = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} X_j, i = 1, 2, \dots, N. \quad (2a)$$

Hoặc dưới dạng ma trận:

$$(\Delta n) = (\nu)(X). \quad (3)$$

Hệ (3) là phương trình cơ bản của tỉ lượng hóa học gồm N phương trình, và phải xác định M ẩn số, chính là độ tiến triển của các phản ứng thành phần.

Trong các hệ phản ứng phức tạp, để mô tả hệ chỉ cần các phản ứng độc lập tuyến tính, cho nên theo nguyên lý của tỉ lượng hóa học, khi xác định được (bằng thực nghiệm) thay đổi số mol (lượng) của các cấu tử chìa khóa, có thể xác định được thay đổi số mol (lượng) của tất cả các cấu tử trong hệ. Thật vậy, từ (3) ta có:

$$(\Delta n_k) = (\nu_{lk})(X_k); k, l = 1, 2, \dots, R \quad (3a)$$

và:

$$(\Delta n_g) = (\nu_{gk})(X_k); g = R+1, R+2, \dots, N \quad (3b)$$

trong đó: $(\Delta n_k) = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_k)$: thay đổi số mol (lượng) của các cấu tử chìa khóa;
 $(\Delta n_g) = (\Delta n_{k+1}, \Delta n_{k+2}, \dots, \Delta n_N)$: thay đổi số mol (lượng) của các cấu tử không chìa khóa còn lại.

3. NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM ĐỘNG HỌC CỦA CÁC PHẢN ỨNG CHUYỂN HÓA CACBON

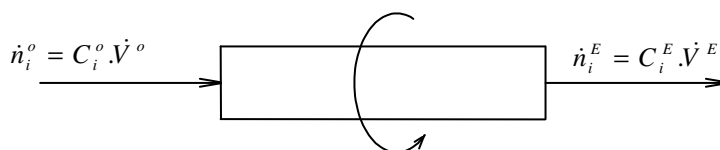
3.1. Mô tả phương pháp xác định các thông số động học

Động học của các phản ứng chuyển hóa cacbon bằng H₂O và CO₂:



được nghiên cứu thực nghiệm bằng chuyển hóa than gáo dừa đốt hầm trong lò quay ở các nhiệt độ khác nhau [5, 6, 7].

Sơ đồ cân bằng các cấu tử trong hệ có thể mô tả như ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ thiết lập cân bằng chất cho các cấu tử trong thiết bị phản ứng
(i: H₂O, CO₂; C)

Lò phản ứng quay với vận tốc 4 ÷ 5 vòng/phút, các phần tử chất rắn được đảo trộn đều và dòng pha liên tục (tác nhân oxy hóa) chuyển động mạnh, nhiệt độ cao nên xem thiết bị phản ứng là kiểu vi phân và ta có phương trình cân bằng chất cho các cấu tử ở pha liên tục như sau [4].

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(C_i \cdot \vec{\omega}) + \text{div}(D \text{grad} C_i) + \Sigma v_{ij} r_j. \quad (4)$$

Khi thiết bị làm việc đạt trạng thái ổn định, ta có:

$$\dot{n}_i^o - \dot{n}_i + V_R v_{ij} r_j = 0. \quad (5)$$

Với các phản ứng dị thể, phản ứng chỉ xảy ra trong các phân tử chất rắn chứ không phải là trong toàn bộ thể tích không gian thiết bị phản ứng, cho nên phương trình cân bằng chất trong trường hợp này phải là:

$$\dot{n}_i^o - \dot{n}_i + v_i \cdot m_c \cdot r = 0 \quad (6)$$

ở đây: $\dot{n}_i^o$: dòng tác nhân oxy hóa (H_2O , CO_2) đi vào vùng phản ứng, (mol/phút); $\dot{n}_i$: dòng tác nhân oxy hóa (H_2O , CO_2) đi ra khỏi vùng phản ứng, (mol/phút); m_c : lượng cacbon có trong vùng phản ứng, (g); r : vận tốc chuyển hóa tác nhân oxy hóa, $\left[\frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{phut}} \right]$.

Biểu diễn vận tốc phản ứng ở dạng hàm lũy thừa đơn giản của nồng độ tác nhân oxy hóa và gọi S là tỉ số giữa vận tốc chuyển hóa tác nhân oxy hóa và vận tốc chuyển hóa cacbon, từ (6) ta có:

$$\dot{n}_i^o U_i + v_i \cdot m_c \cdot S \cdot r = 0$$

$$\left(\frac{1}{C_i^o} \right)^\alpha \frac{dU_i}{(1-U_i)^\alpha} = \frac{k \cdot S \cdot dm_c}{\dot{n}_i^o} \quad (7)$$

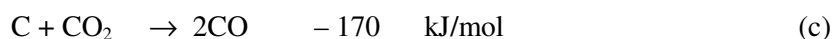
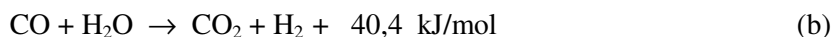
với: $U_i = \frac{\Delta \dot{n}_{i(\text{chuyenhua})}}{\dot{n}_i^o}$: Độ chuyển hóa của tác nhân oxy hóa; k : hằng số vận tốc phản ứng; α :

bậc phản ứng đối với nồng độ tác nhân oxy hóa.

Giải phương trình (7) bằng phương pháp đồng nhất thức sẽ xác định được hằng số vận tốc phản ứng k và bậc phản ứng α [5 - 7], trong đó phải xác định được các đại lượng thực nghiệm có mặt trong phương trình là U_i và m_c , nghĩa là phải xác định được chính xác lượng cacbon cũng như lượng tác nhân oxy hóa đã chuyển hóa trong thời gian phản ứng bằng tính toán thông qua việc lập và giải hệ phương trình tỉ lượng hóa học.

3.2. Áp dụng hệ phương trình cơ bản của tỉ lượng hóa học, xác định các đại lượng thực nghiệm

Trong hệ phản ứng chuyển hóa cacbon bằng hơi nước, xảy ra các phản ứng sau đây:



rõ ràng, trong hệ phản ứng ở trên thì phản ứng (b) là phụ thuộc tuyến tính với hai phản ứng còn lại [(a) + (c) = (b)]. Như vậy, hệ chỉ có 02 phản ứng độc lập tuyến tính và ta chọn 02 cấu tử chìa khóa tương ứng là cacbon monoxyd (CO) và cacbon dioxyd (CO_2). Hàm lượng của hai cấu tử này trong hỗn hợp khí phản ứng có thể phân tích được đủ nhạy và đủ chính xác bằng các thiết bị phân tích khí tự động INFRALYT [5] hoặc bằng phương pháp sắc kí khí.

Xác định được thay đổi số mol (lượng) của hai cấu tử chìa khóa bằng thực nghiệm với việc thiết lập và giải hệ phương trình tỉ lượng hóa học tương ứng với hệ, tính toán được chính xác khối lượng cũng như biến thiên khối lượng của tất cả các cấu tử trong hệ.

Để lập và giải hệ phương trình tỉ lượng hóa học (2) tương ứng với hệ, ta lập ma trận hệ số tỉ lượng ứng với các phản ứng độc lập tuyến tính (ν).

Bảng 1. Ma trận (ν) và hệ phương trình tỉ lượng hóa học cho hệ phản ứng chuyển hoá cacbon bằng H_2O

Phản ứng j Cấu tử i		(a) $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(c) $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Vế phải	Phương trình
Cấu tử chìa khóa	CO	+1	+2	Δn_{CO}	(k)
	CO ₂	0	-1	Δn_{CO_2}	(l)
Cấu tử không chìa khóa	H ₂ O	-1	0	Δn_{H_2O}	(m)
	C	-1	-1	Δn_C	(n)
	H ₂	+1	0	Δn_{H_2}	(p)

Gọi $X(X_a, X_c)$ là vector cột độ tiến triển của các phản ứng độc lập tuyến tính của hệ, khai triển phương trình (3) theo ma trận hệ số (ν) đã thiết lập được ở trên, ta được hệ phương trình sau:

$$\begin{cases} X_a + 2X_c = \Delta n_{CO} & (k) \\ -X_c = \Delta n_{CO_2} & (l) \end{cases} \quad (3a_1)$$

Giải hệ (3a₁) ta tính được độ tiến triển của các phản ứng độc lập tuyến tính:

$$\begin{cases} X_a = \Delta n_{CO} + 2\Delta n_{CO_2} \\ X_c = -\Delta n_{CO_2} \end{cases} \quad (3a_2)$$

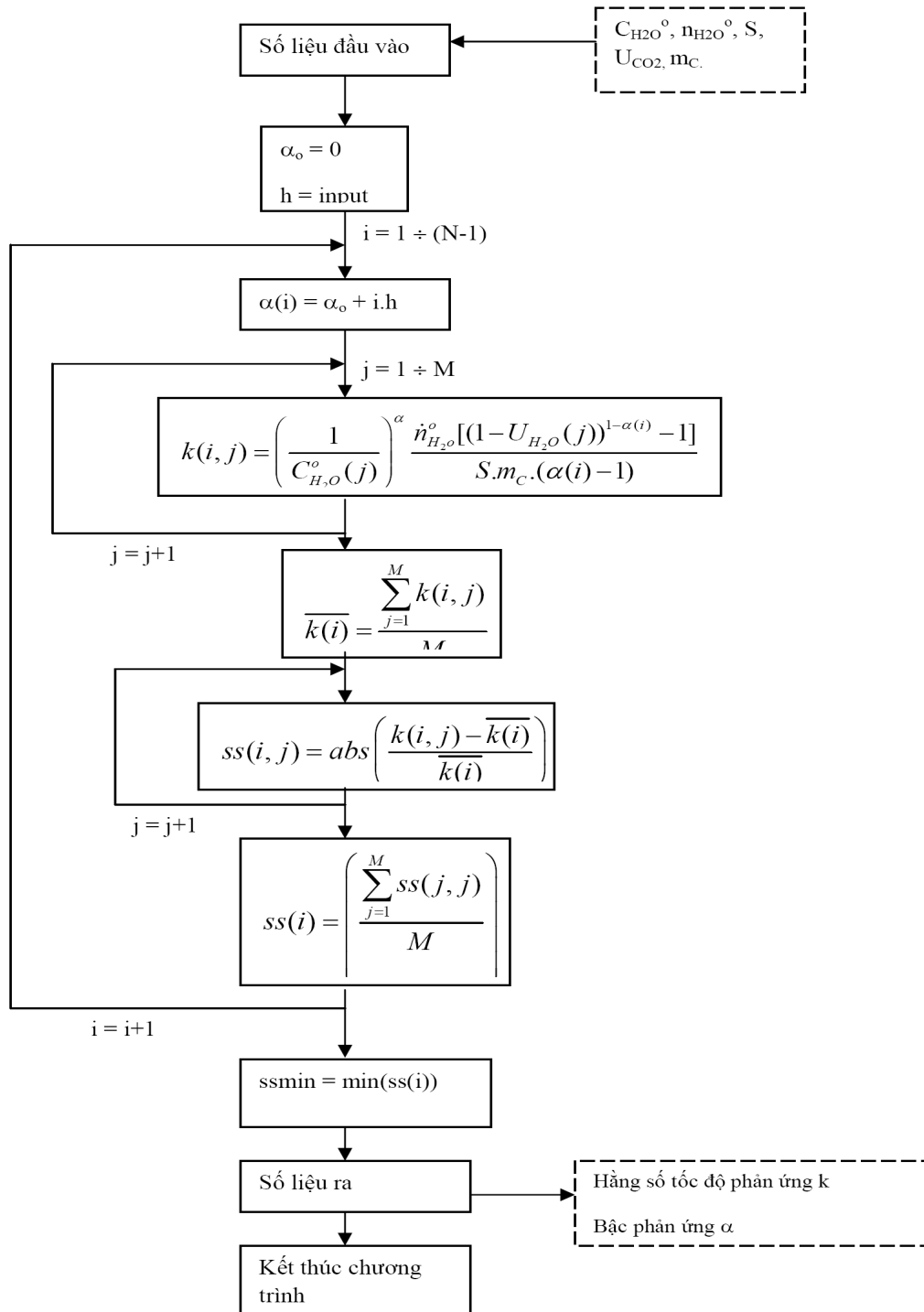
Khai triển các phương trình (m) và (n) như trên và từ (3a₁) tính được biến thiên khối lượng của các cấu tử chìa khóa theo hệ phương trình (3b) ở trên, ta có:

$$\Delta n_{H_2O} = -X_a = -\Delta n_{CO} - 2\Delta n_{CO_2} \quad (8)$$

$$\Delta n_C = -X_a - X_c = -\Delta n_{CO} - 2\Delta n_{CO_2} + \Delta n_{CO_2} = \Delta n_{CO} - \Delta n_{CO_2} \quad (9)$$

Như vậy, để giải phương trình (7) ở trên nhằm xác định hằng số vận tốc phản ứng k và bậc phản ứng α từ số liệu thực nghiệm về hàm lượng cacbon monoxyt (CO) và cacbon dioxyt (CO₂) đã phân tích được, ta tính được chính xác lượng nước đã chuyển hóa và do đó là U_{H_2O} và lượng pha rắn m_C trong vùng phản ứng bằng các biểu thức (8) và (9) đã tìm được từ lập và giải hệ phương trình tỉ lượng cho hệ.

Khai thác phần mềm MATLAB và trên cơ sở các số liệu thực nghiệm đã có [6], phương trình (7) được giải theo sơ đồ thuật toán sau đây, (hình 2).



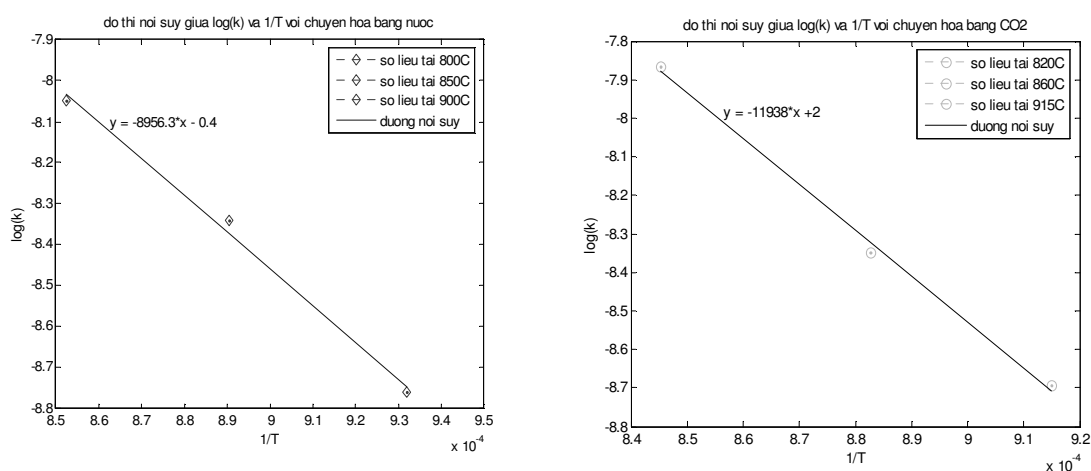
Hình 2. Sơ đồ thuật toán xác định hằng số vận tốc phản ứng và bậc phản ứng bằng giải phương trình (7) theo phương pháp đồng nhất thức

Kết quả tính toán được ghi tóm tắt trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả tính toán các thông số động học của phản ứng chuyển hóa cacbon (trong than gáo dừa) bằng H₂O và CO₂

Thí nghiệm	k _{tb}	α	sai số k	E	k _o
	$\frac{mol}{g \cdot min} \cdot \left(\frac{mol}{l}\right)^{-\alpha}$	-	%	J/mol	$\frac{mol}{g \cdot min} \cdot \left(\frac{mol}{l}\right)^{-\alpha}$
H ₂ O 800	0.0001569	0.29	10.2375	74463	0.6703
H ₂ O 850	0.0002384	0.29	5.6251297		
H ₂ O 900	0.0003191	0.29	5.1803606		
CO ₂ 820	1.68E-04	0.16	4.9469582	99253	7.3891
CO ₂ 860	2.37E-04	0.16	5.0182298		
CO ₂ 915	0.0003838	0.16	3.9975072		

Khai thác phần mềm Matlab xây dựng đường thẳng Arrhenius.



Hình 3. Đồ thị Arrhenius với chuyển hóa than gáo dừa bằng hơi nước và bằng khí CO₂

Tính được các thông số động học và thiết lập được mô hình động học của phản ứng chuyển hóa cacbon bằng H₂O và CO₂ như sau:

$$R_C^{H_2O} = 0,6703 \cdot \exp\left(-\frac{74463}{R.T}\right) \cdot C_{H_2O}^{0,29} \quad (10)$$

$$R_C^{CO_2} = 7,39 \cdot \exp\left(-\frac{99253}{R.T}\right) \cdot C_{CO_2}^{0,16} \quad (11)$$

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu thực nghiệm phản ứng chuyển hóa cacbon trong than gáo dừa bằng H_2O và CO_2 ở các nhiệt độ khác nhau, phân tích trực tiếp hàm lượng cacbon monoxyt (CO) và cacbon dioxyt (CO_2) trong hỗn hợp khí phản ứng như là xác định biến thiên khối lượng của các cấu tử chìa khóa của hệ.

Đã thiết lập và giải phương trình tỉ lượng hóa học tương ứng với hệ tính toán biến thiên khối lượng của tất cả các cấu tử trong hệ và từ đó đã tính được chính xác các đại lượng thực nghiệm, giải phương trình cân bằng chất cho thiết bị phản ứng thí nghiệm, xác định các thông số động học của phản ứng.

Đã xác lập được mô tả động học của phản ứng chuyển hóa cacbon trong than gáo dừa bằng H_2O và CO_2 và cho thấy rằng bậc của phản ứng xác định được là thấp so với một số kết quả đã được công bố. Điều đó cho thấy rằng trong miền các thông số công nghệ đã tiến hành thực nghiệm, nồng độ tác nhân oxy hóa (H_2O và CO_2) có ảnh hưởng không lớn lên tiến trình của phản ứng. Cần phải nghiên cứu để tìm được một vùng nồng độ tác nhân oxy hóa thích hợp hơn cho phản ứng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. E. Klei, J. Sahaglan, Donald W. Sundstrom - Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev. **14** (1975) 470-473.
2. P. N. Golushko - Trudy Instituta gorujushich Iskopaemych **XVI** (1961) 144-147.
3. K. Kato, K. Masuara - J. Chem. Engng of Japan **13** (1980) 214-219.
4. E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig - Technische Chemie Springer Verlag Berlin – Heidelberg – New York, 1997.
5. Mai Xuân Kỳ, Vũ Đình Tiến - Tạp chí Hóa học **34** (4B) (1998) 15-22.
6. Phạm Ngọc Anh - Luận án Tiến sỹ kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, 2010.
7. Mai Xuân Kỳ, Phạm Ngọc Anh, Vũ Đình Tiến - Tạp chí Khoa học và Công nghệ **45** (2007) 151-156.

SUMMARY

APPLICATION OF STOICHIOMETRIC EQUATIONS SYSTEM TO INVESTIGATE EXPERIMENTALLY REACTION KINETICS

Kinetics of the chemical conversion of carbon used H_2O và CO_2 was experimentally investigated. Due to analytical abilities, CO and CO_2 were chosen as key components. Based on establishing and solving stoichiometric equations, the mass variations of all components in the system were estimated. It allows determining the experimental parameters to give a kinetics description of the reactions.