

**II.4.7. Reactor continuu cu amestecare perfectă**

In reactorul cu amestecare perfectă din figura II.4.16 are loc reacția (exotermă):  $A + B \xrightarrow{k} C$  (II.4.7. - a)

Reactanții A și B intră în reactor cu debitele  $F_{A0}$  și respectiv  $F_{B0}$ , având în fluxurile de intrare concentrațiile  $C_{A0}$  și respectiv  $C_{B0}$ , temperatura ambelor fluxuri fiind aceeași,  $T_0$ . Reactorul este prevăzut cu manta de răcire (debitul apei  $F_m$ , temperatura la intrare  $T_{mi}$ , temperatura la ieșire  $T_{me}$ ).

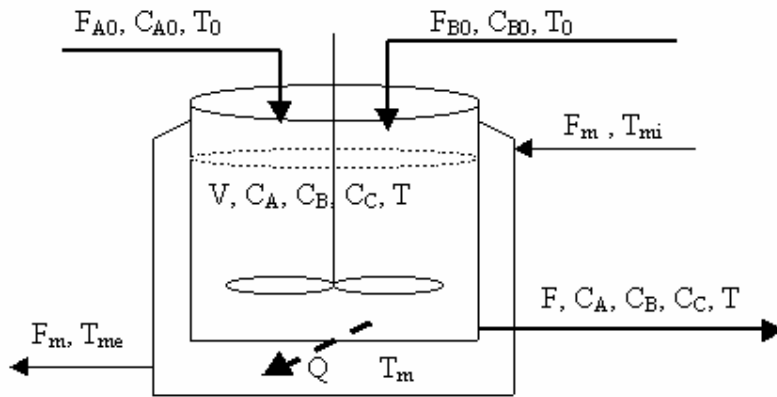


Figura II.4.16 Reactor continuu cu amestecare perfectă (prevazut cu manta de racire).

Ecuatiile modelului matematic :

- Bilanțul de materiale global :

$$S \cdot \frac{dH}{dt} = F_{A0} + F_{B0} - F \tag{II.4.62}$$

- Bilanțurile de materiale pe componenți ( $v_R = k \cdot C_A \cdot C_B$ ):

$$\frac{d(V \cdot C_A)}{dt} = F_{A0} \cdot C_{A0} - V \cdot k \cdot C_A \cdot C_B - F \cdot C_A \tag{II.4.63}$$

$$\frac{d(V \cdot C_B)}{dt} = F_{B0} \cdot C_{B0} - V \cdot k \cdot C_A \cdot C_B - F \cdot C_B \tag{II.4.64}$$

$$\frac{d(V \cdot C_C)}{dt} = V \cdot k \cdot C_A \cdot C_B - F \cdot C_C \tag{II.4.65}$$

- Bilanțul termic în reactor :

$$\rho \cdot c_s \cdot \frac{d(V \cdot T)}{dt} = v_R \cdot (-\Delta H_R) \cdot V + F_{A0} \cdot c_s \cdot \rho_A \cdot T_0 + F_{B0} \cdot c_s \cdot \rho_B \cdot T_0 - F \cdot \rho \cdot c_s \cdot T - \alpha_T \cdot A \cdot (T - T_m) \quad (\text{II.4.66})$$

Pentru a evita scrierea a încă unei ecuații de bilanț și pentru manta, dacă se consideră că lichidul din manta se gasește la o temperatură care este media între temperatura de intrare și cea de ieșire, fluxul termic transferat între reactor și manta se poate exprima doar în funcție de debitul și temperatura de intrare a apei de răcire ( a se vedea relațiile II.2.10 – II.2.11):

$$Q = \alpha_T \cdot A \cdot K_m \cdot (T - T_{mi})$$

$$\text{unde : } K_m = \frac{2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm}}{2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} + \alpha_T \cdot A}$$

Deci, dinamica temperaturii în reactor poate fi scrisă în forma:

$$\rho \cdot c_s \cdot \frac{d(V \cdot T)}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot (-\Delta H_R) \cdot V + F_{A0} \cdot c_s \cdot \rho_A \cdot T_0 + F_{B0} \cdot c_s \cdot \rho_B \cdot T_0 - F \cdot \rho \cdot c_s \cdot T - \alpha_T \cdot A \cdot K_m \cdot (T - T_{mi}) \quad (\text{II.4.67})$$

a). Regimul staționar

Pentru a realiza simularea în regim dinamic, este necesar să cunoaștem valorile staționare inițiale ale parametrilor care caracterizează procesul. În cazul de mai sus, trebuie să stabilim valorile concentrațiilor  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  și temperatura  $T$  pornind de la valorile cunoscute ale debitelor  $F_{A0}$  și  $F_{B0}$ , ale concentrațiilor  $C_{A0}$  și  $C_{B0}$ , temperaturilor  $T_0$  și  $T_{mi}$  și debitului apei de răcire  $F_m$ .

Dacă se explicitează expresia constantei de viteză de reacție, ecuațiile care caracterizează regimul staționar al reactorului sunt ( $E$  – energia de activare,  $T_K$ , temperatura în grade Kelvin):

$$F \cdot C_A + z \cdot e^{-\frac{E}{RT_K}} \cdot V \cdot C_A \cdot C_B - F_{A0} \cdot C_{A0} = 0 \quad (\text{II.4.68})$$

$$F \cdot C_B + z \cdot e^{-\frac{E}{RT_K}} \cdot V \cdot C_A \cdot C_B - F_{B0} \cdot C_{B0} = 0 \quad (\text{II.4.69})$$

$$z \cdot e^{-\frac{E}{RT_K}} \cdot V \cdot C_A \cdot C_B - F \cdot C_C = 0 \quad (\text{II.4.70})$$

Considerând densitatea și căldura specifică aceleași atât în fluxurile de alimentare cât și în reactor, bilanțul termic în regim staționar are forma:

$$-z \cdot e^{\frac{E}{RT_k}} \cdot V \cdot C_A \cdot C_B \cdot (-\Delta H) \cdot V + F \cdot \rho \cdot c_s \cdot (T - T_0) + \alpha_T \cdot A \cdot K \cdot (T - T_{mi}) = 0 \quad (\text{II.4.71})$$

În relațiile de mai sus, debitul F este suma debitelor  $F_{A0}$  și  $F_{B0}$ .

S-a ajuns deci la rezolvarea unui sistem neliniar de 4 ecuații; având însă în vedere faptul că în 3 din cele 4 ecuații nu intervine  $C_C$ , sistemul se reduce la 3 ecuații neliniare, concentrația molară a lui C putând fi calculată ulterior din relația II.4.70.

Pentru rezolvarea numerică a sistemului, se poate opta pentru algoritmul Newton – Raphson. Vectorul funcțiilor ce constituie sistemul de ecuații este :

$$F_s = \begin{bmatrix} F \cdot C_A + z \cdot e^{\frac{E}{RT_k}} \cdot V \cdot C_A \cdot C_B - F_{A0} \cdot C_{A0} \\ F \cdot C_B + z \cdot e^{\frac{E}{RT_k}} \cdot V \cdot C_A \cdot C_B - F_{B0} \cdot C_{B0} \\ F \cdot \rho \cdot c_s \cdot (T - T_0) + \alpha_T \cdot A \cdot K_m \cdot (T - T_{mi}) - z \cdot e^{\frac{E}{RT}} \cdot V \cdot C_A \cdot C_B \cdot (-\Delta H_R) \end{bmatrix} \quad (\text{II.4.72})$$

Matricea Jacobiana a sistemului de ecuații neliniare este constituită din derivatele în raport cu necunoscutele  $C_A$ ,  $C_B$  și T ale ecuațiilor ce constituiesc vectorul F:

$$J_{F_s} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_s(1)}{\partial c_A} & \frac{\partial F_s(1)}{\partial c_B} & \frac{\partial F_s(1)}{\partial T} \\ \frac{\partial F_s(2)}{\partial c_A} & \frac{\partial F_s(2)}{\partial c_B} & \frac{\partial F_s(2)}{\partial T} \\ \frac{\partial F_s(3)}{\partial c_A} & \frac{\partial F_s(3)}{\partial c_B} & \frac{\partial F_s(3)}{\partial T} \end{bmatrix} \quad (\text{II.4.74})$$

Dacă cele trei necunoscute se reunesc într-un vector  $X_v$ ,

$$X_v = \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \\ T \end{bmatrix} \quad (\text{II.4.75})$$

algoritmul Newton-Raphson de soluționare a sistemului se bazează pe relația:

$$X_v^{k+1} = X_v^k - \left[ J_{F_s}(X_v^k) \right]^{-1} \cdot F_s(X_v^k) \quad (\text{II.4.76})$$

*Exemplu numeric:* reactorul are următoarele caracteristici: diametrul de 1 metru, înălțimea mantalei de 1 metru (suprafața de schimb de căldură fiind de 3,925 m<sup>2</sup>), volumul de lichid în regim staționar 0,785 m<sup>3</sup>, debitele de alimentare de 1 m<sup>3</sup>/h (reactantul A) și respectiv 2 m<sup>3</sup>/h (reactantul B), concentrațiile fiind C<sub>A0</sub>=6 kmol/m<sup>3</sup> și respectiv C<sub>B0</sub>=3 kmol/m<sup>3</sup>. Entalpia de reacție (exotermă) este de 70000 kJ/kmol iar energia de activare de 30000 kJ/kmol.

Redăm mai jos programul principal, program care apelează rutina Newton – Raphson, care, la rândul ei, apelează funcțiile MATLAB care definesc sistemul de ecuații neliniare (rsrap) și matricea Jacobiana (jrscrap). Rutina newtonmv folosește drept soluție de start valorile: C<sub>A</sub>=0,7; C<sub>B</sub>=0,7; T<sub>K</sub>= 315 °K. Calculul succesiv al soluțiilor se oprește când se atinge toleranța de 0,0001.

```
% REACTOR CONTINUU CU AMESTECARE PERFECTA - REGIM STATIONAR
% Sistemul de ecuatii neliniare se rezolva prin
% algoritmul NEWTON-RAPHSON
% Se apeleaza rutina newtonmw, care, la randul ei, apeleaza
% functiile rsrap si jrscrap
global dhr z t0 tmi atrt alfat ereact roa rob roc csa csb csc v
global ca0 cb0 Fa Fb F Fm km
v=.785;ca0=6;cb0=3;Fa=1;Fb=2;Fm=3;F=Fa+Fb;
dhr=-70000;z=500000;t0=22;tmi=20;atrt=3.925;
alfat=2800;ereact=30000;
roa=1000;rob=1000;roc=1000;csa=4;csb=4;csc=4;
km=2*Fm*1000*4.18/(2*Fm*1000*4.18+alfat*atrt);
[solsis, iter]=newtonmv([.7 .7 315]','rsrap','jrscrap',3,.0001);
ca=solsis(1);
cb=solsis(2);
ts=solsis(3)-273.15;
cc=z*exp(-ereact/(8.31*solsis(3)))*v*ca*cb/F;
disp('valorile de regim stationar: ');
disp('ca=');disp(ca);disp('cb=');disp(cb);
disp('temperatura=');disp(ts);
disp('cc=');disp(cc);
disp('numar iteratii=');disp(iter);

function [xv,it]=newtonmv(vx,fs,jfs,n,tol)
global dhr z t0 tmi atrt alfat ereact roa rob roc csa csb csc v
global ca0 cb0 Fa Fb F Fm km
it=0;xv=vx;
fr=feval(fs,xv);
disp('prima evaluare a lui fs este');disp(fr);pause;
while norm(fr)>tol
    jr=feval(jfs,xv);
```

```

        xv1=xv-jr\fr;xv=xv1;
        fr=feval(fs,xv);
        it=it+1;
end;

function fs=rsrap(vx)
global dhr z t0 tmi atrt alfat ereact roa rob roc csa csb csc v
ca0 cb0 Fa Fb F Fm km
ca=vx(1);cb=vx(2);tk=vx(3);
fs=zeros(3,1);
fs(1)=F*ca+z*exp(-ereact/(8.31*tk))*v*ca*cb-Fa*ca0;
fs(2)=F*cb+z*exp(-ereact/(8.31*tk))*v*ca*cb-Fb*cb0;
fs(3)=F*roc*csc*(tk-t0-273)+alfat*atrt*km*(tk-tmi-273)-
z*exp(ereact/(8.31*tk))*v*ca*cb*(-dhr);

function jfs=jrsrap(vx);
global dhr z t0 tmi atrt alfat ereact roa rob roc csa csb csc v
global ca0 cb0 Fa Fb F Fm km
ca=vx(1);cb=vx(2);tk=vx(3);
jfs=zeros(3,3);
jfs(1, :)= [F+z*exp(-ereact/(8.31*tk))*v*cb                z*exp(-
ereact/(8.31*tk))*v*ca
            z*exp(-ereact/(8.31*tk))*v*ca*cb*(ereact/(8.31*tk^2))];
jfs(2, :)= [z*exp(-ereact/(8.31*tk))*v*cb                F+z*exp(-
ereact/(8.31*tk))*v*ca
            z*exp(-ereact/(8.31*tk))*v*ca*cb*(ereact/(8.31*tk^2))];
jfs(3, :)= [-z*exp(-ereact/(8.31*tk))*v*cb*(-dhr)        -z*exp(-
ereact/(8.31*tk))*v*ca*dhr                F*roc*csc+alfat*atrt*km-*exp(-
ereact/(8.31*tk))*v*ca*cb*dhr*(ereact/(8.31*tk^2))] ;

```

Iată valorile obținute la rularea programului principal cu datele menționate mai sus:

```

» raprs
prima evaluare a lui fs este :
-1.8736e+000
-1.8736e+000
2.6701e+005
valorile de regim stationar:
ca=
1.0229e+000
cb=
1.0229e+000
temperatura=
3.1499e+001
cc=
9.7712e-001
numar iteratii=
4

```

Programul principal poate fi ușor modificat pentru a putea evalua diversele interdependențe între parametri în regim staționar. În figurile II.4.17 și II.4.18 sunt prezentate modificarea concentrației molare a produsului de reacție C și respectiv modificarea temperaturii în reactor în funcție de debitul apei de răcire, ceilalți parametri rămânând la valorile fixate prin program.

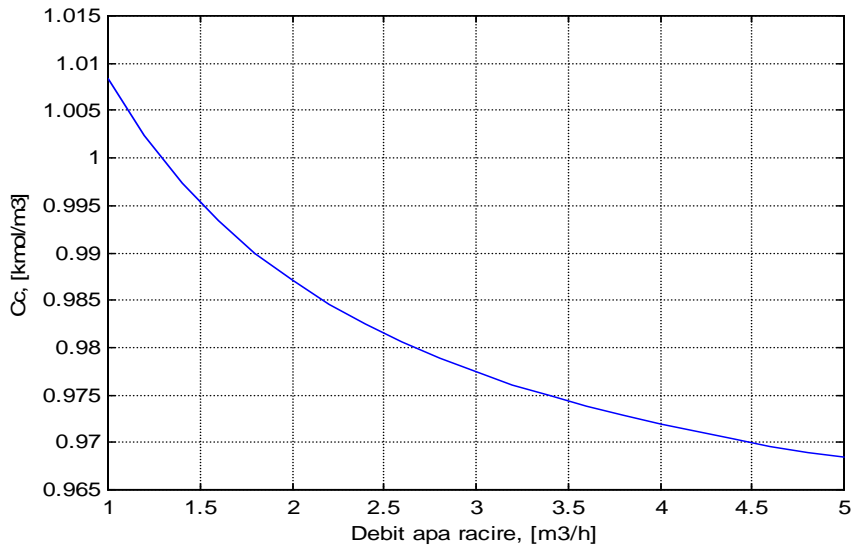


Figura II.4.17. Modificarea concentrației molare a lui C în funcție de debitul de apă de răcire.

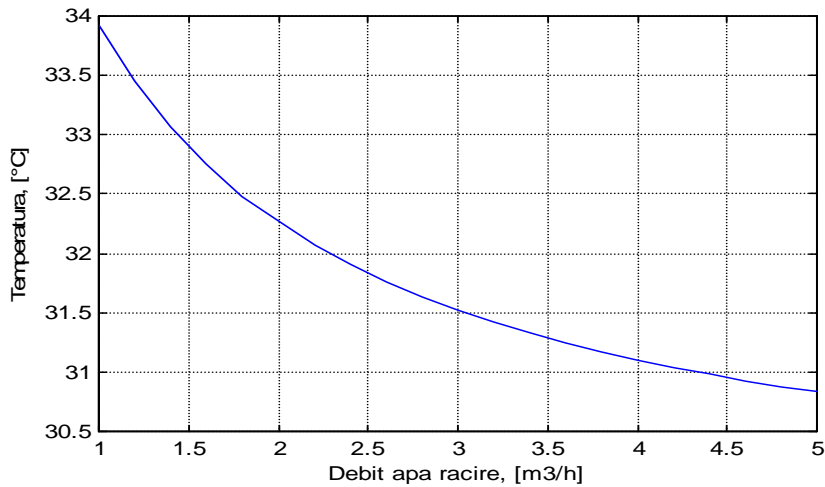


Figura II.4.18 Modificarea temperaturii în reactor în funcție de debitul apei de răcire;

Se poate remarca faptul că ambele caracteristici statice sunt neliniare; sistemele de reglare automată aferente reactorului vor fi și ele deci sisteme neliniare. Pe zone relativ înguste, se poate considera că aproximarea dependențelor ca liniare este acceptabilă.

*b). Regim dinamic*

În vederea simulării în regim dinamic, va fi luată în considerare și dinamica sistemelor de reglare automată. Reactorul este prevăzut cu două astfel de sisteme: reglare nivel, cu acțiune asupra debitului de evacuare și reglare temperatură, cu acțiune asupra debitului de apă de racire (figura II.4.19).

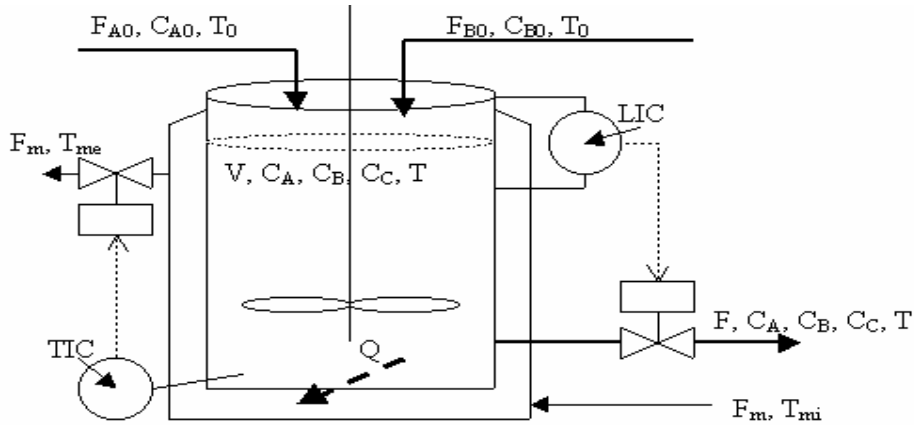


Figura II.4.19 Reactor continuu cu amestecare perfectă : reglare nivel și reglare temperatură.

Având în vedere faptul că în relațiile II.4.63 – II.4.66 atât volumul cât și concentrațiile și temperatura sunt variabile, prin diferențierea produsului (de exemplu  $V \cdot C_A$ ) se obține:

$$V \cdot \frac{dC_A}{dt} = F_{A0} \cdot C_{A0} - V \cdot k \cdot C_A \cdot C_B - F \cdot C_A - C_A \cdot \frac{dV}{dt} \quad (II.4.77)$$

$$V \cdot \frac{dC_B}{dt} = F_{B0} \cdot C_{B0} - V \cdot k \cdot C_A \cdot C_B - F \cdot C_B - C_B \cdot \frac{dV}{dt} \quad (II.4.78)$$

$$V \cdot \frac{dC_C}{dt} = V \cdot k \cdot C_A \cdot C_B - F \cdot C_C - C_C \cdot \frac{dV}{dt} \quad (II.4.79)$$

$$V \cdot \rho \cdot c_s \cdot \frac{dT}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \cdot (-\Delta H_R) \cdot V + F \cdot c_s \cdot \rho_A \cdot T_{A0} + F_{B0} \cdot c_s \cdot \rho_B \cdot T_{B0} - F \cdot \rho \cdot c_s \cdot T - \alpha_T \cdot A \cdot K_m \cdot (T - T_{mi}) - T \cdot \rho \cdot c_s \cdot \frac{dV}{dt} \quad (\text{II.4.80})$$

$$\text{unde :} \quad K_m = \frac{2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm}}{2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} + \alpha_T \cdot A}$$

Acestor ecuații li se adaugă și bilanțul total de materiale:

$$S \cdot \frac{dH}{dt} = F_{A0} + F_{B0} - F \quad (\text{II.4.81})$$

*Dinamica sistemului de reglare automată a temperaturii.*

Traductorul de temperatură are marime de intrare temperatura "T" din reactor iar ca mărime de ieșire mărimea de reacție  $r_T$ . Se va considera că traductorul se comportă ca un element proporțional cu întârziere de ordinul I (ecuația comportării dinamice fiind o ecuație diferențială de ordinul I):

$$T_T \cdot r'_T(t) + r_T(t) = 4 + K_{TT} \cdot T(t) \quad (\text{II.4.82})$$

În relația II.4.82  $K_{TT}$  este coeficientul de transfer al traductorului și, dacă domeniul său de măsură este de 0 – 100 °C iar semnalul de ieșire este 4-20 mA, valoarea sa este:

$$K_{TT} = \frac{\Delta r_T}{\Delta T} = \frac{20 - 4}{100 - 0} = 0.16 \text{ mA}/^\circ\text{C}$$

Pentru constanta de timp se va lua în considerare valoarea  $T_T = 0.005$  h.

În ceea ce privește referința, legătura între temperatura prescrisă  $T_p$  și mărimea de referință  $w_T$  este dată de relația:

$$w_T = 4 + K_{TT} \cdot T_p \quad (\text{II.4.83})$$

Regulatorul sistemului de reglare automată este caracterizat de următoarea lege de reglare (PI):

$$c_T(t) = K_{PT} \cdot \left[ \varepsilon_T(t) + \frac{1}{T_{iT}} \int \varepsilon_T(t) \cdot dt \right] \quad (\text{II.4.85})$$

sau, în forma discretizată:

$$c_T(k+1) = c_T(k) + K_{PT} \cdot \left[ \varepsilon_T(k+1) - \varepsilon_T(k) + \frac{\Delta t}{T_{iT}} \cdot \varepsilon_T(k+1) \right] \quad (\text{II.4.86})$$



unde  $c_T$  este comanda iar  $\varepsilon_T$  este eroarea de reglare:  $\varepsilon_T = w_T - r_T$ .

În ceea ce privește ventilul de reglare, se va considera că domeniul său de debit este de  $0-6 \text{ m}^3/\text{h}$  și deci coeficientul său de transfer are valoarea:

$$K_{ET} = \frac{\Delta F_m}{\Delta c_T} = \frac{6-0}{20-4} = \frac{6}{16} = 0.375 \text{ m}^3 / \text{h} \cdot \text{mA}$$

iar ecuația comportării dinamice este :

$$F_m(t) = (c_T(t) - 4) \cdot K_{ET} \quad (\text{II.4.87})$$

Valoarea de regim staționar a comenzii poate fi acum calculată având în vedere faptul că debitul de apă de răcire a fost considerat de  $3 \text{ m}^3/\text{h}$ :

$$c_{T0} = \frac{3}{K_{ET}} + 4 \quad c_{T0}=8$$

#### *Dinamica sistemului de reglare automată a nivelului*

Traductorul de nivel, al cărui semnal de ieșire este în gama  $4 - 20 \text{ mA}$ , se consideră că are domeniul de măsură  $0-2 \text{ m}$ , valoarea coeficientului de transfer fiind:

$$K_{TL} = \frac{\Delta r_L}{\Delta H} = \frac{20-4}{2-0} = 8 \text{ mA} / \text{m}.$$

În ceea ce privește ecuația comportării dinamice, se consideră că traductorul se comportă ca un element proporțional cu întârziere de ordinul zero:

$$r_L(t) = 4 + K_{TL} \cdot H(t) \quad (\text{II.4.88})$$

Mărima de referință a regulatorului se calculează pe baza relației:

$$w_L = 4 + K_{TL} \cdot H_p \quad (\text{II.4.89})$$

unde  $H_p$  este valoarea prescrisă a nivelului.

Regulatorul de nivel se consideră tot de tip PI, în acest caz însă, la creșterea nivelului, comanda trebuie să scadă (expresia comenzii este prezentată în formă discretizată) :

$$c_L(k+1) = c_L(k) - K_{PL} \cdot \left[ \varepsilon(k+1) - \varepsilon(k) + \frac{\Delta t}{T_{IL}} \cdot \varepsilon(k+1) \right] \quad (\text{II.4.90})$$

În relația II.4.90,  $\varepsilon_L$  este eroarea de reglare:  $\varepsilon_L = w_L - r_L$

În ceea ce privește elementul de execuție, debitul prin ventil depinde de căderea de presiune :

$$F = K_V \cdot \sqrt{P_{in}^v - P_{exit}^v} \quad (II.4.91)$$

Cum presiunea de intrare este dată de înălțimea lichidului  $P_{in}=H$  iar cea de ieșire se consideră a fi presiunea atmosferică,  $P_{exit}=0$ , coeficientul  $K_V$  necesar al ventilului se poate evalua pe baza valorilor de regim staționar ( $H=1$  m și  $F = 3$  m<sup>3</sup>/h):

$$K_V = \frac{F}{\sqrt{H}} = \frac{3}{1} = 3 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^{0.5})$$

Elementul de execuție va fi considerat ca având drept mărime de ieșire valoarea  $K_V$ :

$$K_V = (c_L - 4) \cdot K_{EL} \quad (II.4.92)$$

Dacă se consideră că valoarea maximă a  $K_V$  este 6, valoarea coeficientului  $K_{EL}$  este:

$$K_{EL} = \frac{\Delta K_V}{\Delta c_L} = \frac{6 - 0}{20 - 4} = 0.375$$

Debitul care trece prin ventil se calculează deci pe baza relației :

$$F = [(c_L - 4) \cdot K_{EL}] \cdot \sqrt{H} \quad (II.4.93)$$

Valoarea de regim staționar a comenzii se determină din relația II.4.93, utilizând valorile de regim staționar ale debitului și nivelului:

$$3 = (c_L - 4) \cdot 0.375 \sqrt{1} \text{ . Rezultă valoarea } c_L = 12 \text{ mA.}$$

Modelul în regim dinamic al reactorului și al sistemelor de reglare aferente este deci constituit din relațiile II.4.77 – II.4.93.

*Exemplu numeric:* pornind de la valorile de regim staționar utilizate anterior, să se determine evoluția temperaturii, nivelului și concentrațiilor compușilor A,B și C dacă cele două debite de alimentare se modifică sub forma de semnal treaptă cu 10% iar referința sistemului de reglare automată a temperaturii se fixează la 40 °C (de la 31,5 °C). Programul de mai jos utilizează, pentru simplitate, din nou integrarea ecuațiilor diferențiale prin metoda Euler, perioada pentru care se face integrarea fiind de 2 ore. Valorile comenzilor ambelor sisteme de reglare automată au fost limitate superior și inferior iar pentru coeficienții de transfer și timpii integrali ai celor două regulatoare au fost alese valorile de 3 și respectiv 0,2.

```

%SIMULARE DINAMICA - REACTOR CONTINUU CU AMESTECARE PERFECTA
v=.785;ca0=6;cb0=3;Fa=1;Fb=2;Fm=3;atrans=.785;Fvl=3;F=Fa+Fb;
dhr=70000;z=500000;t0=22;tmi=20;atrt=3.925;alfat=2800;
ereact=30000;
% densitati, calduri specifice:
roa=1000;rob=1000;roc=1000;csa=4;csb=4;csc=4;
% Valori de regim stationar:
cas=1.023;cbs=1.023;ccs=0.977;ts=31.5;
% Initiere timp, pas de integrare, initiere contor, timp final
tau=0;tauprint=0;dtau=0.0005;dtauprint=0.025;kprint=1;tauf=2 ;
ca=cas;cb=cbs;cc=ccs;t=ts;h=v/atrans;
% REGLARE NIVEL
% Parametri ai dispozitivului de automatizare:
kpl=3;ti=.2;erregl=0;ktl=8;kel=.375;clsup=20;clinf=4;
% Parametri ai procesului:
h0=1;cl0=12;h=0;
% valoarea prescrisa a nivelului:
hp=1;
wl=4+ktl*hp;
cl=cl0;
% REGLARE TEMPERATURA
% Parametri ai dispozitivului de automatizare:
kpt=3;tit=.2;erregtl=0;ktt=0.16;tt=0.005;ket=0.375;
ctsup=20;ctinf=4;ct0=12;
% NOUA VALOARE PRESCRISA A TEMPERATURII:
tpres=40;wt=4+ktt*tpres;
ct=ct0;rt=4+ktt*t;
% NOILE VALORI ALE DEBITELOR DE INTRARE:
Fa=1.2;Fb=2.4;
while tau<= tauf
    tk=t+273;
    if abs(tau-tauprint)<.00001
        vectau(kprint)=tauprint;
        vecca(kprint)=ca;
        veccb(kprint)=cb;
        veccc(kprint)=cc;
        vect(kprint)=t;
        vech(kprint)=h0+h;
        vecFvl(kprint)=Fvl;
        vecFm(kprint)=Fm;
        kprint=kprint+1;
        tauprint=tauprint+dtauprint;
    end;
    Fvl=(cl-4)*kel*sqrt(h0+h);
    hprim=(Fa+Fb-Fvl)/atrans;
    Fm=(ct-4)*ket;
derv=hprim*atrans;
derca=(Fa*ca0-F*ca-z*exp(-ereact/(8.31*tk))*v*ca*cb-ca*derv)/v;

```

```

dercb=(Fb*cb0-F*cb-z*exp(-ereact/(8.31*tk))*v*ca*cb-cb*deriv)/v;
dercc=(z*exp(-ereact/(8.31*tk))*v*ca*cb-F*cc-cc*deriv)/v;
km=2*Fm*1000*4.18/(2*Fm*1000*4.18+alfat*atrt);
dert=(z*exp(-
ereact/(8.31*tk))*v*ca*cb*dhr+Fa*roa*csa*t0+Fb*rob*csb*t0-
F*roc*csc*(tk-273)-alfat*atrt*km*(tk-tmi-273)-(tk-
273)*roc*csc*deriv)/(v*roc*csc);
derrt=(4+ktt*t-rt)/tt;
h=h+hprim*dtau;
v=(h0+h)*atrans;
ca=ca+derca*dtau;
cb=cb+dercb*dtau;
cc=cc+dercc*dtau;
t=t+dert*dtau;
rl=4+ktl*(h0+h);
erreg=wl-rl;
cl=cl-kpl*(erreg-erregl+dtau/ti*erreg);
if cl>clsup
    cl=clsup;
elseif cl<clinf
    cl=clinf;
else
    cl=cl;
end;
erregl=erreg;
rt=rt+derrt*dtau;
erregt=wt-rt;
ct=ct-kpt*(erregt-erregt1+dtau/tit*erregt);
if ct>ctsup
    ct=ctsup;
elseif ct<ctinf
    ct=ctinf;
else
    ct=ct;
end;
erregt1=erregt;
tau=tau+dtau;
end;
plot(vectau,vecca,'g',vectau,veccc,'r',vectau,vech,'bo'),...
xlabel('timp, [h]'),...
ylabel('Conc. molara, [kmol/m3] sau nivel, [m]'),...
text(1.12,1.22,'Ca=*, Cc=+, H=o'),grid ;pause ;
plot(vectau,vect,'ro'),xlabel('timp,[h]'),...
ylabel('Temperatura,[°C]'),grid ;pause ;
plot(vectau,vecFm,'r',vectau,vecFvl,'go'),...
xlabel('timp, [h]'),...
ylabel('Debit, [m3/h]'),text(1.12,3.42,'Fm=*, Fvl=o'),grid;

```

Figurile II.4.20 și II.4.21 prezintă modificarea concentrației compușilor A și C și modificarea nivelului în reactor, respectiv modificarea temperaturii.

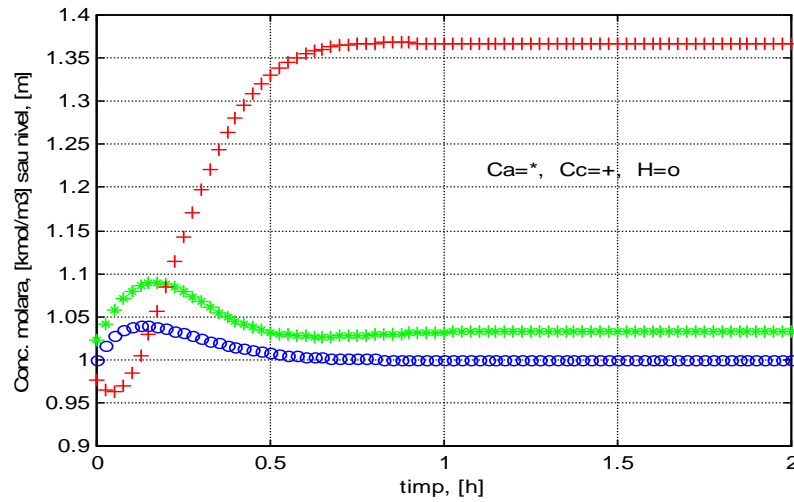


Figura II.4.20 Modificarea concentrației molare a compușilor A și C și respectiv modificarea nivelului în reactor.

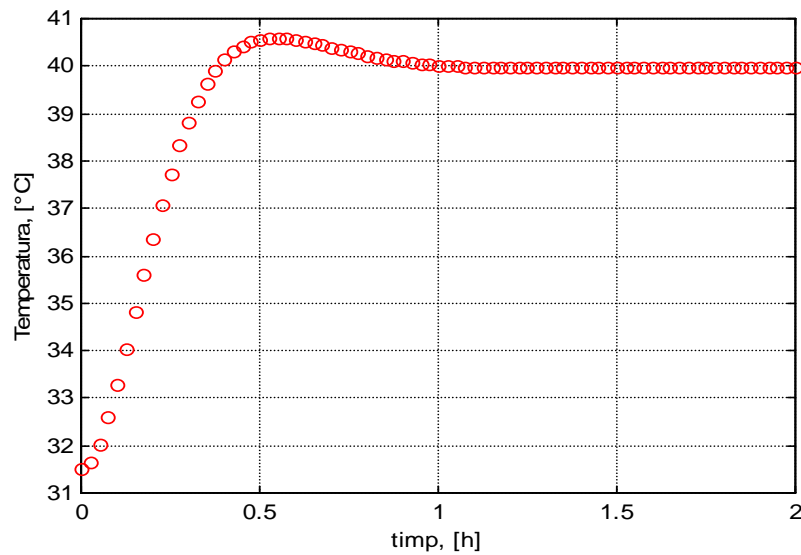


Figura II.4.21 Modificarea temperaturii în reactorul cu amestecare perfectă ca urmare a modificării referinței la 40°C și a măririi debitelor de alimentare cu 10%.

Se poate constata o bună dinamică a celor două sisteme de reglare automată iar în ce privește concentrația produsului C, aceasta s-a modificat de la 0.977 la 1.37.

#### II.4.8. Absorber în contracurent

Procesele de absorbție – desorbție sunt prezente în numeroase instalații chimice. Într-un turn de absorbție, compoziția gazului și cea a lichidului se modifică atât în timp cât și în lungul axei coloanei. În timp ce raportul molar al gazului absorbit scade de la valoarea  $Y_0$  la valoarea  $Y_F$ , concentrația molară în lichid a componentului care se absoarbe crește de la valoarea  $X_1$  la  $X_F$  (figura II.4.22). Totodată, în fiecare moment de timp, compoziția la o aceeași înălțime  $h$  poate fi alta ca urmare a schimbărilor intervenite în debit sau în compoziția fluxurilor la una sau la ambele intrări.

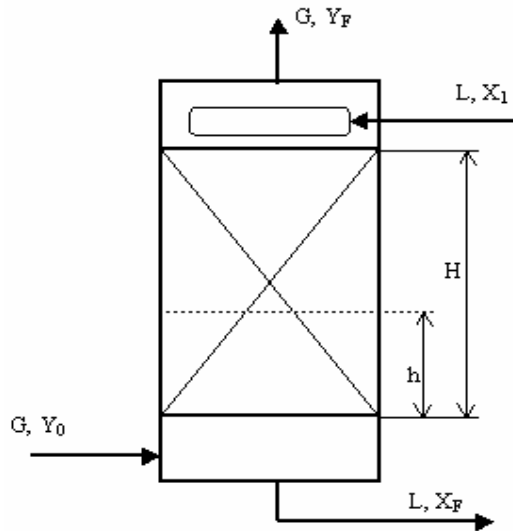


Figura II.4.22 Turn de absorbție cu umputură.

Pentru a deduce ecuațiile care caracterizează modificările compoziției fazelor în lungul axei și în timp, se va efectua bilanțul de materiale în regim dinamic în jurul unui element de volum de înălțime " $dh$ ", având secțiunea egală cu secțiunea coloanei. În afara fluxului convectiv, vor fi luate în considerare și fluxurile cauzate de difuzia axială în lungul axei (a se vedea figura II.4.23).

Semnificația notațiilor:

$G$  = debit de inert, [kmol inert/s];

$c_A$  = concentrația molară a substanței care se absoarbe în gaz, [kmol/m<sup>3</sup>];

$Y$  = raportul molar, [kmol/kmol inert];

$D_L, D_g$  = coeficienții de dispersie axială, [m<sup>2</sup>/s];  
 $X$  = concentrația molară a substanței care se absoarbe în lichid, [kmol/m<sup>3</sup>];  
 $L$  = debitul de lichid, [m<sup>3</sup>/s];  
 $K_Y$  = coeficientul total de transfer de masă, [kmol/m<sup>2</sup>s];  
 $\varphi_g, \varphi_L$  = fracția de volum ocupată de faza gazoasă sau lichidă [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>];  
 $S, S_L, S_g$  = suprafața secțiunii transversale, respectiv suprafața transversală care este ocupată (prin care trece) de lichid sau gaz, [m<sup>2</sup>];  $S_L = \varphi_L \cdot S$ ;  $S_g = \varphi_g \cdot S$ ;  
 $\beta_g$  = retenția de gaz, [kmol/m<sup>3</sup>];  
 $a$  = aria udată dintr-un m<sup>3</sup> de umplutură, [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>];  
 $y$  = fracția molară a componentei care se absoarbe în gaz, [kmol/kmol total].

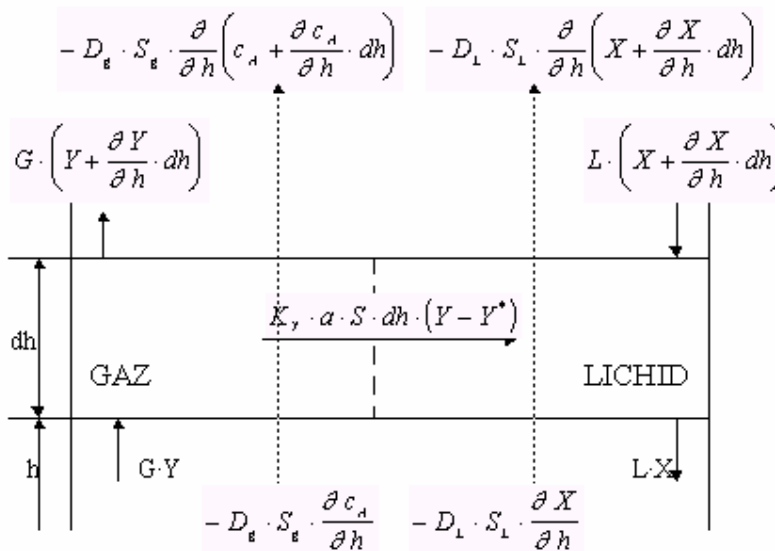


Figura II.4.23. Absorber: schema fluxurilor pentru un element de volum de înălțime  $dh$ .

*Deducerea ecuației pentru partea de gaz.*

Acumularea este dată de viteza de schimbare a compoziției gazului:

$$A = \frac{\partial}{\partial t} (\beta_g \cdot S \cdot dh \cdot y) = \beta_g \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial y}{\partial t}$$

Intrări:  $I = G \cdot Y - D_g \cdot S_g \cdot \frac{\partial c_A}{\partial h}$

Ieșiri:  $E = G \cdot \left( Y + \frac{\partial Y}{\partial h} \cdot dh \right) - D_g \cdot S_g \cdot \frac{\partial}{\partial h} \left( c_A + \frac{\partial c_A}{\partial h} \cdot dh \right)$

După cum se observă din cele două relații de mai sus, fluxul cauzat de dispersia axială este raportat doar la acea parte a secțiunii transversale prin care trece gazul.

Transfer în faza lichidă:

$$D = K_Y \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (Y - Y^*)$$

Bilanțul de materiale în regim dinamic pentru componenta care se absoarbe:

$$A = I - E - D$$

Prin regruparea termenilor, se obține:

$$\beta_g \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial y}{\partial t} = D_g \cdot S_g \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial h^2} \cdot dh - G \cdot \frac{\partial Y}{\partial h} \cdot dh - K_Y \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.94})$$

Cum însă:  $c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT_K}$ ,  $y = \frac{Y}{1+Y}$  și

$$Y = \frac{P_A}{P - P_A} = \frac{c_A \cdot R \cdot T}{P_B}$$

iar relația între derivata în raport cu timpul a fracției molare și cea a raportului molar este:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{Y' \cdot (1+Y) - Y' \cdot Y}{(1+Y)^2} = \frac{Y'}{(1+Y)^2} = \frac{1}{(1+Y)^2} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t}$$

înlocuind în relația II.4.94, se obține:

$$\frac{\beta_g \cdot S \cdot dh}{(1+Y)^2} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{D_g \cdot \phi_g \cdot S \cdot P_B}{R \cdot T_K} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial h^2} \cdot dh - G \cdot \frac{\partial Y}{\partial h} \cdot dh - K_Y \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.95})$$

Impărțind cu  $dh \cdot G$  și notând  $G_0 = \frac{G}{S}$  :

$$\frac{\beta_g}{G_0 \cdot (1+Y)^2} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} = \phi_g \cdot \frac{D_g \cdot P_B}{G_0 \cdot R \cdot T_K} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial h^2} - \frac{\partial Y}{\partial h} - \frac{K_Y \cdot a}{G_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.96})$$



Pentru a uniformiza domeniul de variație al coordonatei axiale, se face trecerea la coordonata axială adimensională:

$$z = \frac{h}{H} \quad \text{și deci: } \partial z = \frac{1}{H} \partial h \quad \text{iar } \partial z^2 = \frac{1}{H^2} \cdot \partial h^2$$

Inlocuind în relația II.4.96, se obține:

$$\frac{\beta_g}{G_0 \cdot (1+Y)^2} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} = \varphi_g \cdot \frac{D_g \cdot P_B}{G_0 \cdot R \cdot T_K \cdot H^2} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - \frac{1}{H} \cdot \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{K_Y \cdot a}{G_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.97})$$

Înmulțind cu H și notând  $\frac{1}{w_g} = \frac{\varphi_g \cdot P_B}{G_0 \cdot R \cdot T} \left[ \frac{s}{m} \right]$ , relația de mai sus devine:

$$\frac{\beta_g \cdot H}{G_0 \cdot (1+Y)^2} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{D_g}{H \cdot w_g} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.98})$$

Cum însă  $\frac{D_g}{H \cdot w_g} = \frac{1}{Pe_g}$ , unde  $Pe_g$  este numărul Péclet pentru partea de gaz, ecuația care descrie modificarea compoziției gazului în lungul axei și în timp este:

$$\frac{H \cdot \beta_g}{G_0 \cdot (1+Y)^2} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{1}{Pe_g} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.99})$$

*Deducerea ecuației pentru partea de lichid.*

Procedând ca și în cazul fazei gazoase, efectuând bilanțul în regim dinamic al componentei care se absoarbe în jurul zonei lichid a elementului de volum de înălțime dh, se obține:

$$\varphi_L \cdot S \cdot dh \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = D_L \cdot \varphi_L \cdot S \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial h^2} \cdot dh + L \cdot \frac{\partial X}{\partial h} \cdot dh + K_Y \cdot a \cdot S \cdot dh \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.100})$$

Relația de mai sus se împarte cu S·dh :

$$\varphi_L \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \varphi_L \cdot D_L \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial h^2} + \frac{L}{S} \cdot \frac{\partial X}{\partial h} + K_Y \cdot a \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.101})$$

Notând  $L_0 = \frac{L}{S}$ , prin împărțire cu  $L_0$  se obține:

$$\frac{\varphi_L}{L_0} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\varphi_L \cdot D_L}{L_0} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial h^2} + \frac{\partial X}{\partial h} + \frac{K_Y \cdot a}{L_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.102})$$

Se trece din nou la coordonata axială adimensională:

$$\frac{\varphi_L}{L_0} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\varphi_L \cdot D_L}{L_0 \cdot H^2} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} + \frac{1}{H} \cdot \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{K_Y \cdot a}{L_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.103})$$

Înmulțind cu  $H$  și ținând cont că  $\frac{\varphi_L}{L_0} = \frac{1}{w_L}$ , se obține:

$$\frac{H \cdot \varphi_L}{L_0} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D_L}{H \cdot w_L} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} + \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.104})$$

Cum însă  $\frac{D_L}{H \cdot w_L} = \frac{1}{Pe_L}$ , unde  $Pe_L$  este numărul Péclet pentru partea de lichid, ecuația care descrie modificarea compoziției lichidului în lungul axei și în timp este:

$$\frac{H \cdot \varphi_L}{L_0} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} + \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.105})$$

Modelul matematic al absorberului este deci constituit din două ecuații cu derivate parțiale:

$$\frac{H \cdot \beta_g}{G_0 \cdot (1+Y)^2} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{1}{Pe_g} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) \quad (\text{II.4.106})$$

$$\frac{H \cdot \varphi_L}{L_0} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} + \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*)$$

ecuații care descriu modificarea compoziției fazelor în lungul axei și în timp, în condiții izoterme (nu s-au luat în considerare efectele termice care însoțesc absorbția).

Rezolvarea acestui sistem este posibilă prin tehnici numerice dacă se cunosc condițiile la limită (condițiile referitoare la gaz și la lichid la  $z=0$  și  $z=1$ ).

Dacă se consideră că dispersia are loc doar în interiorul absorberului, aceste condiții sunt ( a se vedea și paragraful II.3.2.2) :

$$\begin{aligned} Y|_{z=0} - \frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{\partial Y}{\partial z} \Big|_{z=0} &= Y_{in} \\ \frac{\partial Y}{\partial z} \Big|_{z=1} &= 0 \end{aligned} \tag{II.4.107}$$

$$\begin{aligned} X|_{z=1} + \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{\partial X}{\partial z} \Big|_{z=1} &= X_{in} \\ \frac{\partial X}{\partial z} \Big|_{z=0} &= 0 \end{aligned}$$

În relațiile II.4.107,  $Y_{in}$  și  $X_{in}$  sunt raportul molar al componentei care se absoarbe la intrarea în absorber și respectiv concentrația molară a acestei componente la intrarea lichidului în absorber.

În regim staționar, acumularea este nulă iar ecuațiile II.4.106 se transformă în ecuații diferențiale ordinare:

$$\frac{1}{Pe_G} \cdot \frac{d^2 Y}{dz^2} - \frac{dY}{dz} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \tag{II.4.108}$$

$$\frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{d^2 X}{dz^2} + \frac{dX}{dz} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*) = 0$$

Condițiile la limită rămân aceleași ca și în cazul modelului dinamic.

Pentru cazul în care în regim staționar se neglijează difuzia în direcție axială ecuațiile II.4.108 se transformă în ecuații diferențiale de ordinul I:

$$-\frac{dY}{dz} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \tag{II.4.109}$$

$$\frac{dX}{dz} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{L_0} \cdot (Y - Y^*) = 0$$

Condițiile la limită sunt :

$$Y|_{z=0} = Y_{in} \tag{II.4.110}$$

$$X|_{z=1} = X_{in}$$

**Exemplu numeric:** ne propunem să determinăm profilul compoziției fazelor gazoasă și lichidă într-o coloană de absorbție destinată purificării gazului de sinteză de dioxid de carbon prin absorbție în soluție de carbonat de potasiu activată cu dietanolamină. Reacția de bază este:



Reacția de mai sus se desfășoară de fapt printr-o secvență de reacții. Reacția determinantă de viteză este:



Dietanolamina, a cărei reacție cu dioxidul de carbon:



este favorizată față de reacția (II.4.8 - b) atât din punct de vedere cinetic cât și termodinamic, joacă rolul de transportor al acestuia de la interfață înspre miezul lichidului. La interfață, unde concentrația  $CO_2$  este mare, are loc cu precădere reacția (II.4.8 - b) iar în miezul lichidului, mersul reacției (II.4.8 - c) se inversează, dioxidul de carbon fiind cedat carbonatului de potasiu [20].

Compoziția fazei lichide se exprimă de obicei sub forma gradului de carbonatare, exprimat prin raportul dintre cantitatea de carbonat de potasiu transformată în bicarbonat și cantitatea totală de carbonat (raportul se calculează pe bază de concentrații molare):

$$\alpha = \frac{[K_2CO_3]_{\text{transformat}}}{[K_2CO_3]_{\text{total}}}$$

In consecință,

$$X = \alpha \cdot M \tag{II.4.111}$$

Unde M este molaritatea soluției referitoare la carbonat.

a) Regim staționar, izoterm, curgere tip piston.

Având în vedere relația II.4.111, ecuațiile care descriu modificarea compoziției fazelor gazoasă și lichidă sunt:

$$-\frac{dY}{dz} - \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{G_0} \cdot (Y - Y^*) = 0 \tag{II.4.112}$$

$$\frac{d\alpha}{dz} + \frac{K_Y \cdot a \cdot H}{M \cdot L_0} \cdot (Y - Y^*) = 0$$

Condițiile la limită :

$$Y|_{z=0} = Y_{in} \tag{II.4.113}$$

$$\alpha|_{z=1} = \alpha_{in}$$

Rezolvarea numerică a sistemului II.4.112 începe cu o valoare presupusă a lui  $\alpha$  la  $z=0$ ,  $\alpha_p$ , se efectuează integrarea până la  $z=1$ , și, dacă valoarea finală a lui  $\alpha$  diferă de  $\alpha_{in}$ , se corectează  $\alpha_p$ , reluându-se integrarea de la  $z=0$ . Procedura se repetă până la atingerea convergenței.

Valori numerice ale parametrilor modelului:

$$K_Y = 0,0003 \text{ [kmol/(m}^2 \cdot \text{s)]};$$

$$G_0 = 0,1355 \text{ [kmol inert/(m}^2 \cdot \text{s)]};$$

$$L_0 = 0,028 \text{ [m}^3 \text{/(m}^2 \cdot \text{s)]};$$

$$H = 22 \text{ [m]};$$

$$M = 2,23 \text{ [kmol/m}^3 \text{]};$$

$$a = 114 \text{ [m}^2 \text{/m}^3 \text{]};$$

$$Y^* = K_e \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}, \text{ [kmol/kmol inert]} \tag{II.4.114}$$

unde constanta de echilibru are valoarea:  $K_e = 0,025$

Raportul molar în gaz la intrarea în absorber este  $Y_{in} = 0,2$  iar gradul de carbonatare al soluției la intrare este  $\alpha_{in} = 0,345$ .

Integrarea sistemului II.4.112 cu condițiile la limită II.4.113 începe deci la  $z=0$  utilizând pentru  $\alpha$  valoarea inițială  $\alpha_p = 0,8$ . Se utilizează solverul matlab 'ode45', valorile pe axa "z" în care se face evaluarea raportului molar și a gradului de carbonatare fiind definite prin vectorul 'ZSPAN', în acest caz 101 valori; după o primă evaluare a profilului compozițiilor, se trece într-un ciclu "while" pentru asigurarea convergenței între valoarea gradului de carbonatare a soluției la intrarea în absorber și

cea rezultată în urma integrării în lungul axei la  $z=1$ . Cele două derivate sunt definite prin funcția "derabs".

```
% ABSORBER IN CONTRACURRENT: REGIM STATIONAR, IZOTERM,
% CURGERE TIP PISTON
ZSPAN=0:0.01:1;
yin=0.2; alfain=0.345;alfap=0.8;
global ky ke g0 l0 M H au
ky=0.0003; ke=0.025; g0=0.1355;
l0=0.028; M=2.23; H=22;au=114;
[z,xabs]=ode45('derabs',ZSPAN,[yin alfap]');
yvect=xabs(:,1);alfavect=xabs(:,2);
eroralfa=alfain-alfavect(101);
disp('prima evaluare a erorii la z=1,eroralfa:');disp(eroralfa);
pause;

while abs(eroralfa) >0.001
    alfap=alfap+eroralfa;
    [z,xabs]=ode45('derabs',ZSPAN,[yin alfap]');
    yvect=xabs(:,1);alfavect=xabs(:,2);
    eroralfa=alfain-alfavect(101);
end;

disp('alfa -eroarea la z= 1 este:');disp(eroralfa);
pause;

plot(z,yvect,'r-'),...
xlabel('z-coordonata axiala adimensionala'),...
ylabel('Y - [kmol/kmol inert]'),grid;pause ;
plot(z,alfavect,'r-'),...
xlabel(' z - coordonata axiala adimensionala'),...
ylabel('alfa - gradul de carbonatare'),grid;

function dabs=derabs(z,xabs)
global ky ke g0 l0 M H au
y=xabs(1);alfa=xabs(2);
yech=ke*alfa^2/(1-alfa);
dery=-ky*au*H/g0*(y-yech);
deralfa=-ky*au*H/(M*l0)*(y-yech);
dabs=[dery;deralfa];
```

Reprezentarea grafică a valorilor rezultate prin calcul este realizată în figurile II.4.24 (pentru raportul molar) și II.4.25 pentru gradul de carbonatare.

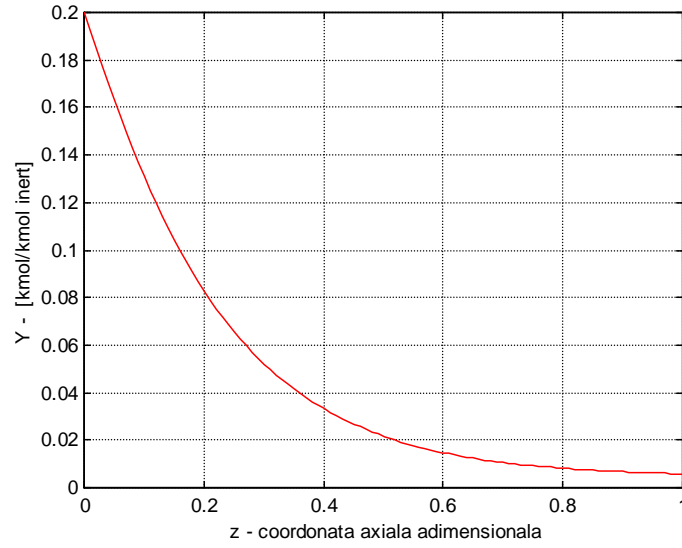


Figura II.4.24 Absorbția CO<sub>2</sub> în soluții de carbonat, profilul compoziției fazei gazoase: regim staționar, izoterm, curgere tip piston.

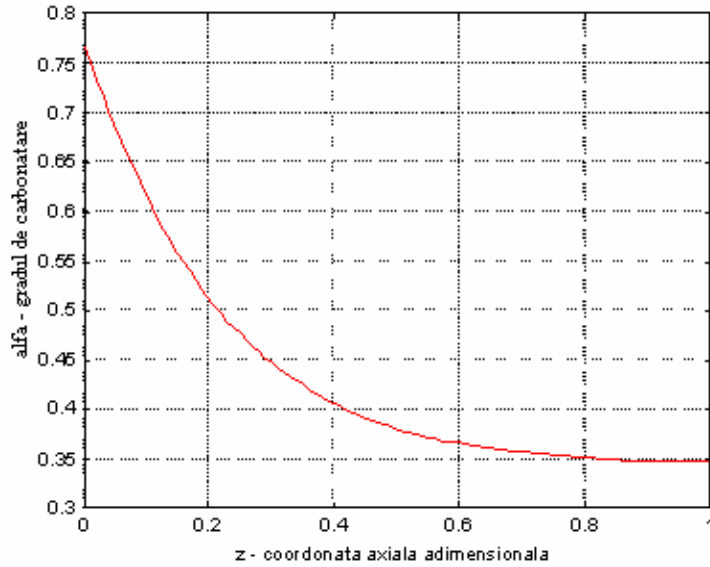


Figura II.4.25 Absorbția CO<sub>2</sub> în soluții de carbonat, profilul compoziției fazei lichide: regim staționar, izoterm, curgere tip piston.