

II MODELE MATEMATICE ANALITICE

II.1 BAZELE FORMULARII MODELELOR MATEMATICE ANALITICE

La baza deducerii analitice a modelului matematic stau ecuațiile de conservare a proprietății (conservarea speciei moleculare, conservarea energiei, conservarea momentului, etc.) precum și o serie de ecuații suplimentare (expresiile coeficienților de transfer de masă și căldură, legile gazelor, cinetica și echilibru chimic, etc.).

Formularea modelelor dinamice pornește de la scrierea ecuațiilor de bilanț al proprietății [8,13]:

$$\begin{bmatrix} \text{Acumularea in} \\ \text{interiorul} \\ \text{sistemului} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Transport} \\ \text{spre interior} \\ \text{prin supraf.sist.} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Transport} \\ \text{spre exterior} \\ \text{prin supraf.sist.} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Generarea in} \\ \text{interiorul} \\ \text{sistemului} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Disparitia in} \\ \text{interiorul} \\ \text{sistemului} \end{bmatrix}$$

$$A = I - E + G - D \quad (\text{II.1.1})$$

În general, pentru orice proces chimic, se pot scrie :

- ecuațiile de conservare a speciei moleculare, în număr egal cu numărul de componenți; suma acestor ecuații reprezintă bilanțul total de materiale.
- o ecuație de conservare a energiei (de exemplu bilanțul termic) ;
- trei ecuații de conservare a momentului (în raport cu cele trei axe).

Dacă în elaborarea modelului se pornește de la o descriere moleculară, se obțin modele deosebit de complexe (este necesară utilizarea mecanicii cuantice, a mecanicii statistice - asemenea modele se justifică rar în studiile ingineresti - exemplu: studiul comportării gazelor rarefiate la temperaturi foarte înalte sau foarte scăzute).

Pentru a micșora complexitatea modelelor, se formulează ipoteze simplificatoare asupra comportării procesului, de exemplu ipoteze asupra modului de parcurgere de către fluxul de proprietate [11, 19]:

- modelul de amestecare ideală : în interiorul sistemului nu există gradient de proprietate ca urmare a amestecării perfecte a masei materiale ; exemplu : vase de reacție cu amestecare puternică ;
- modelul de deplasare ideală (curgere tip piston) - în direcția deplasării nu există nici un fel de amestecare iar pe direcția perpendiculară deplasării există amestecare perfectă; exemplu : reactoare tubulare de diametru mic și lungime mare.

În formularea modelelor analitice, o primă problemă o constituie alegerea zonei (elementului de volum, regiunii, etc.) de la care se pornește pentru deducerea ecuațiilor modelului (zona pentru care se scriu ecuațiile de bilanț). Această zonă trebuie astfel aleasă încât variabilele să poată fi considerate constante sau astfel încât modificarea valorii lor în respectivul element de volum să poată fi considerată infimă .

Exemplul II.1.1: reactor cu amestecare perfectă: în acest caz, datorită amestecării perfecte, concentrația, temperatura și densitatea sunt aceleași în orice punct al reactorului. Zona pentru care se scriu ecuațiile de bilanț este întregul reactor (figura II.1.1 a).

Exemplul II.1.2: reactor tubular: într-un reactor tubular, concentrația reactanților și a produșilor de reacție se modifică continuu în lungul axei și în timp. În regim staționar, concentrația va fi constantă în timp într-un anumit punct din reactor dar nu și în lungul coordonatei axiale. În acest caz, se alege ca zonă de bilanț o porțiune din volumul reactorului (un element de volum) suficient de mică astfel încât să putem aproxima concentrația oricărui component ca și constantă (figura II.1.1 b).

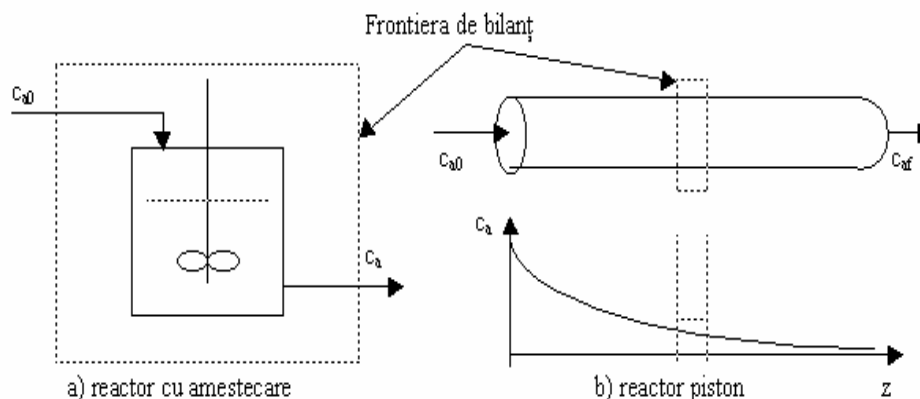


Figura II.1.1 Exemple de frontiere de bilanț: reactor cu amestecare și reactor piston.

Exemplul II.1.3: coloana de absorbtie cu umplutură (figura nr. II.1.2) In cazul coloanei de absorbtie, din faza gazoasă, care circulă în contracurent cu faza lichidă, unul sau mai mulți componenți trec în faza lichidă. Raportul molar în faza gazoasă se modifică de la valoarea Y_0 la valoarea Y_f iar faza lichidă se îmbogățește în componenta care se absoarbe, concentrația molară a acesteia modificându-se de la valoarea X_1 la X_f . Compoziția fazelor se modifică deci atât în timp cât și în lungul axei, între cele două faze având loc și un transfer de masă (ce este de regula însoțit și de efecte termice). Zona de bilanț va fi din nou un element de volum de înălțime "dh" dar trebuie avut în vedere și transferul de masă dintre cele doua faze; ea va include deci și câte o "subzonă" de bilanț pentru fiecare din cele două faze.

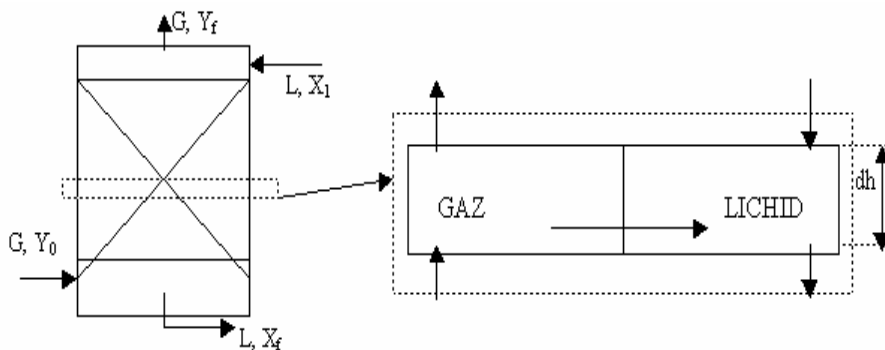


Figura II.1.2 Frontiera de bilanț pentru o coloană de absorbtie.

In cazul reactorului cu amestecare perfectă, vorbim de un model cu parametri concentrați (lumped parameter model) iar în cazul reactorului tubular și al coloanei de absorbtie, vorbim despre un model cu parametri distribuiți (distributed parameter model).

II.1.1 Exprimarea matematică a termenilor din ecuația de bilanț de materiale.

a). *Termenul de acumulare:* este dat de modificarea masei sistemului în unitatea de timp (viteza de schimbare a masei sistemului) sau de modificarea masei unui component în interiorul sistemului în raport cu timpul.

$$\text{Acumularea masica a componentului "i" in interiorul sistemului} = \frac{M_{i,t+\Delta t} - M_{i,t}}{\Delta t} = \frac{dM_i}{dt} \tag{II.1.2}$$

unde M este în kg sau în kmol iar t în secunde sau ore.

De multe ori se lucrează însă în termeni de volum și concentrații. Pentru componentul "i":

$$\frac{dM_i}{dt} = \frac{d(V \cdot c_i)}{dt} \quad (\text{II.1.3})$$

unde V este volumul fazei în interiorul zonei de bilanț (în [m³]) iar c_i este concentrația (în [kmol/m³] sau în [kg/m³]).

Pentru acumularea totală a masei (atât V cât și ρ - densitatea - putând fi variabile în timp):

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d(V \cdot \rho)}{dt} \quad (\text{II.1.4})$$

În cazul gazelor, pe baza legii gazelor ideale, lege aplicabilă la presiuni scăzute și medii, (p_i este presiunea parțială iar P este presiunea totală):

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \quad c_i = \frac{n_i}{V} = y_i \cdot \frac{P}{R \cdot T}$$

termenul de acumulare poate fi scris în forma variației numărului de moli:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(V \cdot c_i)}{dt} = \frac{d\left(y_i \cdot \frac{P \cdot V}{R \cdot T}\right)}{dt} \quad (\text{II.1.5})$$

b). *Fluxul convectiv:*

În ceea ce privește fluxul total de masă, el este dat de produsul dintre debitul volumetric și densitate:

$$[\text{Fluxul convectiv}] = [\text{Debit volumic}] \cdot [\text{Densitate}]$$

$$\phi_c = F \cdot \rho \quad (\text{II.1.6})$$

iar pentru un component "i" (x_i – fracția de masă a componentului "i"):

$$(\phi_c)_i = F \cdot \rho \cdot x_i \quad (\text{II.1.7})$$

Fluxul convectiv se poate exprima de asemenea în [kmol/s], c_i fiind concentrația molară [kmol/m³]:

$$(\phi_c)_i = F \cdot c_i \quad (\text{II.1.8})$$

c). *Fluxurile difuzive.*

În conformitate cu legea lui Fick, fluxurile difuzive au loc în direcția descreșterii concentrației iar fluxul este proporțional cu gradientul de concentrație:

[Fluxul difuziv al lui "i"] = [Difuzivitatea lui "i"]·[Gradient de concentrație]·[Suprafața]

$$(\phi_d)_i = -D_i \frac{dc_i}{dh} \cdot S \quad (II.1.9)$$

- D_i - coeficientul de difuzie al componentului "i", [m²/s];
- c_i - concentrația, [kmol/m³];
- h - coordonata axială, [m];
- S – suprafața prin care are loc difuzia, perpendiculară pe direcția fluxului difuziv, [m²].

În cazul difuziei moleculare, dacă condițiile pentru o astfel de difuzie sunt satisfăcute, D_i este coeficientul de difuzie moleculară. Pentru alte situații, cum ar fi difuzia prin medii poroase(umpluturi) sau în alte cazuri de difuziune turbulentă, coeficientul de difuziune trebuie determinat experimental.

d). *Transportul interfazic*

Cand între două faze în contact au loc transferuri (transferul unui component solubil, vaporizări, etc.), fluxul datorat transferului de masă poate fi scris în forma:

$(\phi)_i =$	Coeficientul de transfer de masă	•	Suprafața interfeței prin care are loc transferul	•	Forța motrice (diferența de concentrație)
$(\phi)_i = K \cdot S \cdot \Delta c_i$	(II.1.10)				$(\phi)_i = K_Y \cdot S \cdot \Delta y_i$

Unitățile de măsură depind de modul de exprimare al forței motrice:

$$\left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \cdot [\text{m}^2] \cdot \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right] \qquad \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \cdot [\text{m}^2] \cdot \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}} \right]$$

Forța motrice pentru componentul "i" este de fapt diferența între concentrația fazei din care are loc transferul și cea corespunzătoare echilibrului:

$$\Delta c_i = c_i - c_i^* \qquad \Delta y_i = y_i - y_i^*$$

e). *Generarea sau consumul în interiorul sistemului (printr-o reacție chimică).*

Generarea sau consumul unui component printr-o reacție chimică se exprimă de obicei pe baze molare:

$$\begin{array}{l} \text{Producția sau} \\ \text{consumul din} \\ \text{componentul "i"} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Viteza de reacție} \\ \text{în unitatea de} \\ \text{volum} \end{array} \bullet \text{ Volumul sistemului}$$

$$(\phi_r)_i = r_i \cdot V = R_i \quad (\text{II.1.11})$$

unde R_i este productivitatea reactorului.

Fluxul se poate ușor transforma în kg/s prin înmulțire cu masa moleculară. În cazul consumului, termenul r_i va avea semnul minus.

f). *Introducerea altor relații sau ecuații de bilanț.*

De obicei ecuațiile de bilanț nu sunt suficiente pentru formularea completă a modelului. Redăm mai jos alte câteva tipuri de relații care sunt o componentă importantă a oricărui model:

- stoechiometria reacției și viteza de reacție ca funcție de compoziție și temperatură;
- ecuații de stare (sau legea gazelor ideale);
- proprietățile fizice ca funcții de compoziție și temperatură, etc.;
- ecuații legate de circuitul hidraulic;
- variația presiunii ca urmare a modificării debitelor;
- dinamica aparatelor de măsură, traductoarelor și sistemelor de reglare;
- relațiile de echilibru (legea lui Henry, etc.);
- corelațiile pentru coeficienții de transfer de masă, retenția de gaz și lichid, suprafața de contact interfazică, etc.;

II.1.2 Bilanțul energetic

Bilanțurile energetice sunt necesare oricând sunt posibile schimbări în temperatură fie datorită reacțiilor chimice care au loc în sistem, fie datorită schimbului de caldură cu exteriorul. Ele se formulează urmând aceleași reguli ca și pentru bilanțul de masă în regim dinamic. Într-un sistem deschis, care efectuează schimb de caldură cu exteriorul prin frontierele sale [8]:

$$\begin{array}{l} \text{Viteza de creștere} \\ \text{a energiei totale} \\ \text{a sistemului} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Intrări energetice} \\ \text{cu fluxurile de} \\ \text{intrare (convecție} \\ \text{și difuzie)} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Ieșiri energetice} \\ \text{cu fluxurile de} \\ \text{ieșire (convecție} \\ \text{și difuzie)} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Energie primită} \\ \text{prin} \\ \text{transfer} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Lucru mecanic} \\ \text{efectuat de sistem} \\ \text{asupra mediului} \end{array} \quad (\text{II.1.12})$$

Bilanțurile energetice pot fi adesea foarte complexe datorită multitudinii de fenomene care pot duce la schimbări în temperatură (schimb de caldură cu exteriorul,

inclusiv pierderi, reacții chimice exoterme sau endoterme, vaporizări, condensări, absorbție sau desorbție însoțite de efecte termice, detentă sau compresie – deci lucru mecanic, etc.).

Pentru un proces în care intrarea și ieșirea este închisă la difuziune (figura II.1.3), se poate scrie[9]:

$$\frac{d}{dt}[(E_U + E_K + E_P)V \cdot \rho] = F_0 \cdot \rho_0 (E_{U0} + E_{K0} + E_{P0}) - F \cdot \rho (E_U + E_K + E_P) + Q_R - Q_E - (W_L + F \cdot P - F_0 \cdot P_0) \quad (II.1.13)$$

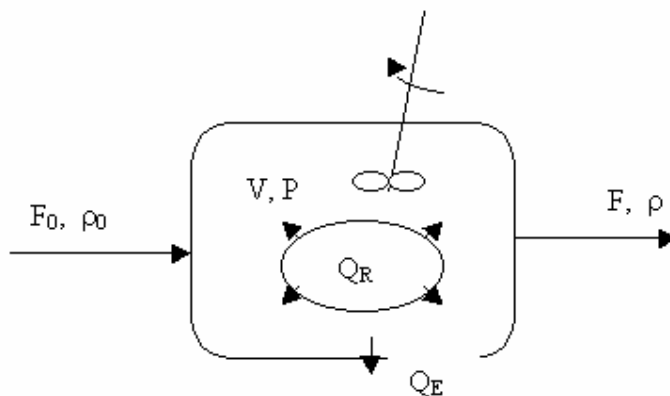


Figura II.1.3 Fluxuri termice pentru un reactor.

În relația II.1.13, E_U , E_K , E_P sunt energiile internă, cinetică și respectiv potențială (exprimate în [kJ/kg]), W_L este lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului Q_R și Q_E sunt cantitatea de căldură generată în interiorul sistemului prin reacții chimice și respectiv căldura pierdută prin schimb cu exteriorul ([kJ/s]) iar F și ρ sunt debitul ([m³/s]) și densitatea ([kg/ m³]). Relația se poate simplifica în funcție de cazul luat în discuție: absența lucrului mecanic, viteze mici (neglijarea energiei cinetice), diferența neglijabilă între nivelul la care intră fluxul de intrare și cel de ieșire (suprimarea termenului referitor la energia potențială), etc.

II.2 MODELE ALE REACTOARELOR IDEALE

II.2.1 Reactorul cu amestecare

În cazul reactorului cu amestecare, se consideră că în orice punct al acestuia compoziția și temperatura este aceeași ca urmare a amestecării perfecte a masei

materiale. Se poate vorbi de trei moduri de operare a acestui tip de reactor (figura II.2.1):

- reactorul de tip șarjă (batch reactor) – toți reactanții sunt introduși în momentul inițial, pe parcursul reacției concentrația reactanților scade și crește concentrația produsilor de reacție. Când reacția se termină (sau este întreruptă pentru a obține randamentul maxim în produsul util), reactorul se golește și este pregătit pentru o nouă șarjă sau o altă operație.
- reactorul de tip semișarjă: în acest caz, unul sau mai multi reactanți sunt introduși la început iar ceilalți (sau ceilalți) sunt adăugați pe parcurs, în funcție de mersul reacției, fie din motive de selectivitate fie din motive de siguranță. Acest gen de reactor permite un bun control al reacției și al temperaturii, concentrația reactanților (și a produsilor de reacție) putând fi adusă la nivelul dorit prin modificarea debitului alimentării. Adesea, pentru a atinge randamentul maxim într-un anumit produs, se merge pe alegerea celei mai bune strategii a alimentării (ca debit, momentul declanșării, momentul opririi, etc.).
- reactorul continuu cu amestecare perfectă (continuous stirred tank reactor): în acest caz, operarea are loc în flux continuu, putând fi vorba de unul sau mai multe reactoare în serie. Pot fi avute în vedere producții mari, calitatea produsului fiind mai constantă; este necesară însă atât prepararea în flux continuu a reactanților cât și tratarea în flux continuu a produsilor de reacție.

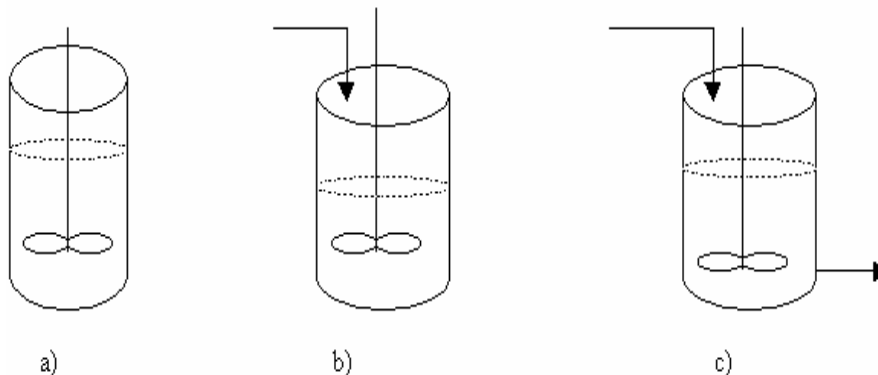


Figura II.2.1 Reactor cu amestecare perfectă:

a) de tip șarja(batch reactor); b) de tip semișarja (semibatch); c) continuu (CSTR).

Ecuatiile reactorului continuu cu amestecare perfectă

Prezentăm în continuare ecuațiile de bază ale reactorului cu amestecare perfectă (figura II.2.2), ecuațiile specifice reactoarelor șarjă și semișarjă fiind cazuri particulare ale acestui reactor.

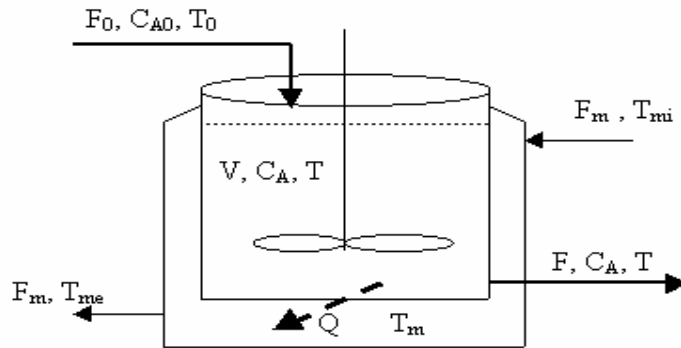


Figura II.2.2 Reactor continuu cu amestecare perfectă (prevazut cu manta de răcire).

Bilanțul de materiale global poate fi exprimat volumic sau masic :

$$\frac{dV}{dt} = F_0 - F \quad (\text{II.2.1})$$

$$\frac{d(V \cdot \rho)}{dt} = F_0 \cdot \rho_0 - F \cdot \rho \quad (\text{II.2.2})$$

Bilanțul de materiale pentru reactantul A (r_A este consumul din A pe unitatea de volum ; daca v_R este viteza de reacție în unitatea de volum – de exemplu, pentru o reacție de tipul $A \rightarrow B$, de ordinul 1, $v_R = k \cdot C_A$, atunci $r_A = -v_R$):

$$\frac{d(V \cdot C_A)}{dt} = F_0 \cdot C_{A0} + V \cdot r_A - F \cdot C_A \quad (\text{II.2.3})$$

Bilanțul termic în regim dinamic (A – suprafața de schimb de caldură reactor-manta, ΔH_R – entalpia de reacție, negativă pentru procese exoterme, α_T – coeficientul de transfer de caldură, c_s – caldura specifică):

$$\rho \cdot c_s \cdot \frac{d(V \cdot T)}{dt} = v_R \cdot (-\Delta H_R) \cdot V + F_0 \cdot c_s \cdot \rho_0 \cdot T_0 - F \cdot \rho \cdot c_s \cdot T - \alpha_T \cdot A \cdot (T - T_m) \quad (\text{II.2.4})$$

În ceea ce privește mantaua, în cazurile mai simple, ea poate fi considerată tot ca un sistem cu amestecare perfectă: temperatura la ieșire este egală cu cea din interiorul mantalei.

$$V_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} \frac{dT_m}{dt} = F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} \cdot T_{mi} - F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} \cdot T_m + \alpha_T \cdot A \cdot (T - T_m) \quad (\text{II.2.5})$$

O altă posibilitate este aceea de a considera că în manta lichidul de răcire se gasește la o temperatură care este media între temperatura de intrare și cea de ieșire[9]:

$$T_m = \frac{T_{me} + T_{mi}}{2}$$

Bilanțul termic pentru manta, în regim staționar este :

$$Q = F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} \cdot (T_{me} - T_{mi}) = \alpha_T \cdot A \cdot (T - T_m) \quad (\text{II.2.6})$$

sau, folosind expresia lui T_{me} , se obține :

$$F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} \cdot (2T_m - 2T_{mi}) = \alpha_T \cdot A \cdot (T - T_m) \quad (\text{II.2.7})$$

$$T_m = \frac{\alpha_T \cdot A \cdot T + 2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} \cdot T_{mi}}{\alpha_T \cdot A + 2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm}} \quad (\text{II.2.8})$$

Deci, folosind expresia temperaturii medii a mantalei, putem calcula cantitatea de caldură cedată :

$$Q = \alpha_T \cdot A \cdot (T - T_m) = \alpha_T \cdot A \cdot \frac{2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} \cdot T - 2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} \cdot T_{mi}}{2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} + \alpha_T \cdot A} \quad (\text{II.2.9})$$

Sau :

$$Q = \alpha_T \cdot A \cdot K_m \cdot (T - T_{mi}) \quad (\text{II.2.10})$$

$$\text{unde : } K_m = \frac{2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm}}{2 \cdot F_m \cdot \rho_m \cdot c_{sm} + \alpha_T \cdot A} \quad (\text{II.2.11})$$

Fluxul termic transferat între reactor și manta devine astfel dependent doar de debitul și temperatura de intrare a apei de răcire, modificarea în regim dinamic a temperaturii în reactor fiind descrisă de următoarea ecuație:

$$\rho \cdot c_s \cdot \frac{d(V \cdot T)}{dt} = v_R \cdot (-\Delta H_R) \cdot V + F_0 \cdot c_s \cdot \rho_0 \cdot T_0 - F \cdot \rho \cdot c_s \cdot T - \alpha_T \cdot A \cdot K_m \cdot (T - T_{mi}) \quad (\text{II.2.12})$$

În cazul reacțiilor în paralel sau al reacțiilor succesive, bilanțul de materiale (II.2.3) se particularizează pentru fiecare reactant sau produs de reacție.

II.2.2 Reactorul tubular – curgere tip piston.

Regimul de curgere în reactorul tubular ideal este caracterizat prin absența amestecării în direcția axială în timp ce în plan radial amestecarea este perfectă - așa numita curgere de tip "piston" ("plug flow"). Deducerea ecuațiilor care caracterizează funcționarea acestui tip de reactor pornește de la scrierea lor pentru un element de volum de lungime Δh (h – coordonata axială).

Bilanțul de materiale pentru un component

Pentru reactorul tubular din figura II.2.3, vom lua în considerare un element de volum (lungime Δh , baza cilindrii fiind suprafața transversală S), element pentru care se va realiza bilanțul de masă al reactantului A .

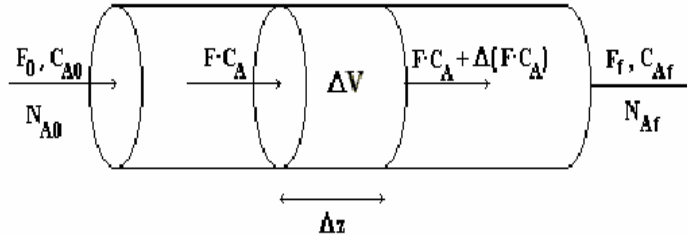


Figura II.2.3 Zona de bilanț pentru un reactor tubular

Pentru un interval de timp Δt , se poate scrie:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Acumularea în} \\ \text{interiorul elem.} \\ \text{de volum} \end{array} \right] = [\text{Intrări}] - [\text{Iesiri}] + \left[\begin{array}{l} \text{Generare sau consum} \\ \text{printr - o reacție chimică} \end{array} \right]$$

$$\Delta V \cdot [C_{A,t+\Delta t} - C_{A,t}] = F \cdot C_A \cdot \Delta t - [F \cdot C_A + \Delta(F \cdot C_A)] \cdot \Delta t + r_A \cdot \Delta V \cdot \Delta t \quad (\text{II.2.13})$$

$$\Delta V \cdot \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = F \cdot C_A - [F \cdot C_A + \Delta(F \cdot C_A)] + r_A \cdot \Delta V \quad (\text{II.2.14})$$

și deci :

$$\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{\Delta(F \cdot C_A)}{S \cdot \Delta h} + r_A \quad (\text{II.2.15})$$

Pentru un Δt și un Δz foarte mici, bilanțul componentului A pentru elementul de volum duce la următoarea ecuație cu derivate parțiale :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{S} \cdot \frac{\partial(F \cdot C_A)}{\partial h} + r_A \quad (\text{II.2.16})$$

În cazul în care debitul volumic F este constant :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{F}{S} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial h} + r_A \quad (\text{II.2.17})$$

unde $\frac{F}{S} = w$ este viteza fluidului.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial C_A}{\partial h} + r_A \quad (\text{II.2.18})$$

În cazul unei reacții cu mai mulți componenți sau în cazul unor reacții consecutive, un astfel de bilanț trebuie realizat pentru fiecare reactant sau produs de reacție care interesează.

Bilanțul energetic

Dacă se consideră F , ρ și c_s constante, bilanțul termic pentru elementul de volum "k", în cazul unei singure reacții este :

$$\left[\begin{array}{l} \text{Acumularea} \\ \text{in elementul} \\ \text{de volum} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Intrari cu} \\ \text{fluxul de} \\ \text{intrare} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Iesiri cu} \\ \text{fluxul de} \\ \text{iesire} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Caldura generata} \\ \text{prin reactia chimica} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Transfer termic} \\ \text{prin suprafata} \\ \text{exterioara} \end{array} \right]$$

În scrierea bilanțului, trebuie să pornim de la temperaturile a trei elemente de volum învecinate $k-1$, k , $k+1$ (figura II.2.4):

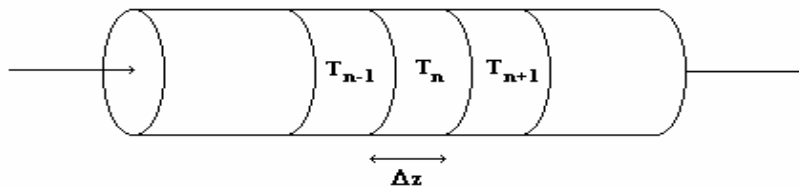


Figura II.2.4 Zona de bilanț termic pentru un reactor tubular ideal

$$S \cdot \Delta h \cdot \rho \cdot c_s \frac{dT_k}{dt} = F \cdot \rho \cdot c_s \frac{T_{k-1} + T_k}{2} - F \cdot \rho \cdot c_s \frac{T_k + T_{k+1}}{2} + S \cdot \Delta h \cdot v_R (-\Delta H_R) - \alpha_T (T_k - T_m) \cdot \pi \cdot D \cdot \Delta h \quad (\text{II.2.19})$$

În relația II.2.19, T_m este temperatura mantalei reactorului în secțiunea k (în cazul încălzirii cu abur de exemplu, se poate considera că această temperatură este

constantă în întreaga manta – și anume ea este temperatura de condensare a aburului; în alte situații, un bilanț similar trebuie realizat și pentru manta). Împărțim ambii termeni ai egalității cu $S \cdot \Delta h \cdot \rho \cdot c_s$ și se obține :

$$\frac{dT_k}{dt} = \frac{F}{S} \cdot \frac{T_{k-1} + T_k - T_k - T_{k+1}}{2 \cdot \Delta h} + \frac{v_R}{\rho \cdot c_s} (-\Delta H_R) - \alpha_T (T_k - T_m) \frac{\pi \cdot D}{S \cdot \rho \cdot c_s} \quad (\text{II.2.20})$$

Deoarece $S = \frac{\pi \cdot D^2}{4}$ iar $\frac{F}{S} = w$ (viteza fluidului), se poate scrie :

$$\frac{dT_k}{dt} = -w \cdot \frac{T_{k+1} - T_{k-1}}{2 \cdot \Delta h} + \frac{v_R}{\rho \cdot c_s} (-\Delta H_R) - (T_k - T_m) \frac{4 \cdot \alpha_T}{D \cdot \rho \cdot c_s} \quad (\text{II.2.21})$$

Pentru Δz foarte mic se obține :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial T}{\partial h} + \frac{v_R}{\rho \cdot c_s} (-\Delta H_R) - (T - T_m) \frac{4 \cdot \alpha_T}{D \cdot \rho \cdot c_s} \quad (\text{II.2.22})$$

Pentru regim staționar, ecuația anterioară devine :

$$\frac{dT}{dh} = \frac{v_R}{w \cdot \rho \cdot c_s} (-\Delta H_R) - \frac{4 \cdot \alpha_T}{w \cdot D \cdot \rho \cdot c_s} (T - T_m) \quad (\text{II.2.23})$$

Aceste ecuații trebuiesc combinate cu expresia vitezei de reacție.

II.3 MODELE ALE REACTOARELOR REALE

Reactorul cu amestecare perfectă și reactorul tubular în curgere de tip piston sunt două extreme ale regimului de curgere, situații față de care reactoarele reale pot să fie mai mult sau mai puțin apropiate. Non-idealitatea curgerii poate fi cauzată de mai mulți factori: curgere prin canale preferențiale, recircularea unei cantități de fluid, zone stagnante în interiorul reactorului, etc. De regulă acești factori micșorează eficiența reactorului iar cunoașterea și corecta lor evaluare sunt esențiale pentru proiectarea și transpunerea la scară.

Ideal ar fi să cunoaștem distribuția câmpului de viteze în întregul reactor. Pentru majoritatea situațiilor întâlnite în practică este însă suficient să cunoaștem viața particulelor de fluid în reactor: distribuția timpului de staționare. Pentru determinarea

evolutivei în spațiu și în timp a particulelor de fluid se realizează experimente de tip impuls utilizând trasori. Prin analiza curbelor de răspuns putem evalua gradul de îndepărtare de la curgerea ideală și putem stabili modele care să reprezinte cât mai fidel cu putință realitatea curgerii-"hidrodinamica"- în reactor.

II.3.1 Reactoare cu amestecare reale.

În vederea descrierii corecte a realității dintr-un reactor cu amestecare reală, se utilizează diverse combinații de reactoare ideale cu eventuala luare în considerare de trasee "by-pass", respectiv zone în care fluidul nu pătrunde – așa-numitele zone "moarte" ("dead zone") sau zone stagnante în care fluidul este staționar, în acest caz având totuși loc un schimb de substanță cu fluxul principal pe baza diferenței de concentrație.

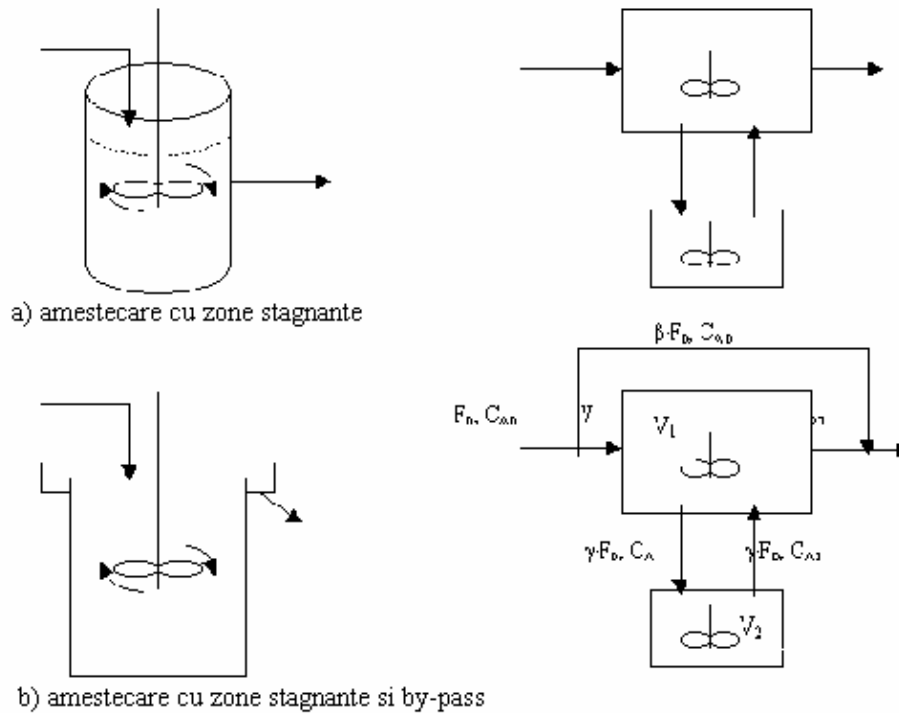


Figura II.3.1. Modele pentru reactoare cu amestecare neideale.

În figura II.3.1, sunt prezentate două exemple: amestecare cu zone stagnante și amestecare cu zone stagnante și by-pass. În cazul b), o fracție a debitului de

alimentare by-passează zona de amestecare a reactorului, o fracție a acestuia se constituie ca o zonă în care amestecarea este mai puțin accentuată (zona stagnantă). Ambele volume V_1 și V_2 sunt tratate ca reactoare cu amestecare perfectă iar fluxul care se schimbă între ele este o fracțiune din debitul de alimentare.

Iată ecuațiile care caracterizează bilanțul reactorului conform acestui model:

- pentru reactorul cu amestecare perfectă de volum V_1 :

$$V_1 \cdot \frac{dC_{A1}}{dt} = (1 - \beta) \cdot F_0 \cdot (C_{A0} - C_{A1}) + \gamma \cdot F_0 \cdot (C_{A2} - C_{A1}) + r_A \cdot V_1 \quad (\text{II.3.1})$$

- pentru reactorul cu amestecare perfectă de volum V_2

$$V_2 \cdot \frac{dC_{A2}}{dt} = \gamma \cdot F_0 \cdot (C_{A2} - C_{A1}) + r_A \cdot V_2 \quad (\text{II.3.2})$$

reunirea celor două fluxuri finale:

$$F_0 \cdot C_{A3} = \beta \cdot F_0 \cdot C_{A0} + (1 - \beta) \cdot F_0 \cdot C_{A1} \quad (\text{II.3.3})$$

II.3.2 Reactoare tubulare reale. Curgerea tip piston cu dispersie axială.

Unul dintre modelele cele mai utilizate pentru descrierea curgerii neideale în reactoarele tubulare este modelul de tip piston cu dispersie axială. Se presupune că peste fluxul convectiv de tip piston se suprapune o dispersie axială (sau și radială), fenomen ce este caracterizat de o ecuație similară cu legea lui Fick: fluxul dispersiv este produsul dintre gradientul de concentrație, suprafața prin care are loc dispersia și un coeficient de dispersie axială, coeficient ce reprezintă atât difuzia moleculară cât și dispersia de turbulență (semnul minus se atașează datorită faptului că gradientul de concentrație este negativ, dispersia având loc în direcția descreșterii concentrației):

$$\Phi_D = -D_A \cdot S \cdot \frac{\partial C_A}{\partial h} \quad (\text{II.3.4})$$

În relația II.3.4, D_A este coeficientul de dispersie axială ("eddy difuzion coefficient"), exprimat în $[m^2/s]$, S este suprafața secțiunii transversale a reactorului $[m^2]$ iar C_A este concentrația lui A, exprimată pe baze molare $[kmol/m^3]$, Φ_D fiind exprimat în $[kmol/s]$.

Coeficientul D_A depinde atât de caracteristicile fluidului cât și de regimul de curgere și structura geometrică a reactorului.

II.3.2.1 Ecuațiile reactorului piston cu dispersie axială.

La deducerea ecuației care caracterizează modelul de curgere tip piston cu dispersie axială se pornește din nou de la un element de volum de lungime dh :

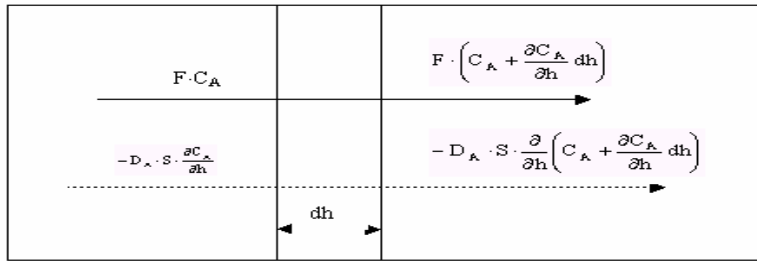


Figura II.3.2 Reactor tubular, curgere tip piston cu dispersie axială.

Schema fluxurilor de materiale în regim dinamic pentru reactantul A.

Bilanțul de materiale în regim dinamic pentru reactantul A.

$$S \cdot dh \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} = F \cdot C_A - D_A \cdot S \cdot \frac{\partial C_A}{\partial h} - F \cdot \left(C_A + \frac{\partial C_A}{\partial h} dh \right) + D_A \cdot S \cdot \frac{\partial}{\partial h} \left(C_A + \frac{\partial C_A}{\partial h} dh \right) + r_A \cdot S \cdot dh \quad (\text{II.3.5})$$

dupa gruparea termenilor și împărțirea cu $S \cdot dh$ se obține:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{F}{S} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial h} + D_A \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial h^2} + r_A \quad (\text{II.3.6})$$

Trecând la coordonata axiala adimensională z ($h=z \cdot H$, unde H este înălțimea sau lungimea totală a reactorului; în consecință $dh = H \cdot dz$) și cum F/S este viteza w în [m/s], după împărțirea cu w și înmulțirea cu H se obține:

$$\frac{H}{w} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D_A}{H \cdot w} \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{H}{w} \cdot r_A \quad (\text{II.3.7})$$

În relația II.3.7, $\frac{H \cdot w}{D_A}$ este așa numitul raport adimensional Peclet, raport a cărui valoare este o măsură a amestecării axiale. Numărul Pe poate fi privit ca raportul dintre fluxul transportat prin convecție și fluxul cauzat de dispersia axială (difuzie și dispersie de turbulență).

$$Pe = \frac{\text{Fluxul transportat prin convecție}}{\text{Flux cauzat de dispersia axiala}} = \frac{w \cdot L}{D_A} \quad (\text{II.3.8})$$

În relația II.3.8, L este dimensiunea caracteristică. În funcție de această dimensiune caracteristică, se folosesc două rapoarte adimensionale:

- numărul Peclet (Pe), care este raportat la înălțimea (lungimea) reactorului (coloanei, în general); $L=H$.
- numărul Bodenstein, caz în care se folosește o dimensiune care determină caracteristicile curgerii ca de exemplu diametrul corpurilor umpluturii, în cazul coloanelor cu umplutură; $L=d_p$, d_p este diametrul corpurilor umpluturii. În acest caz, viteza se calculează prin raportarea debitului la fracția din secțiunea transversală care este ocupată de fluid.

În literatură se găsesc corelări ale numerelor Bodenstein sau Peclet (primul, în special pentru coloane sau reactoare cu umplutură) în funcție de alte rapoarte adimensionale, cum ar fi de exemplu numărul Reynolds.

II.3.2.2 Condiții la limită

În ceea ce privește condițiile la limită, două situații sunt mai întâlnite în practică:

- reactoare deschise la dispersie, caz în care există dispersie și înainte de intrarea în reactor și după ieșirea din reactor (figura II.3.3, a);
- reactoare închise la dispersie, situație în care până la intrarea în reactor și după ieșirea din reactor nu există decât flux convectiv, dispersia axială având loc doar în interiorul reactorului (figura II.3.3, b). Acesta este cazul majorității vaselor închise din industria chimică (reactoare de diametru mare în raport cu diametrul conductelor).

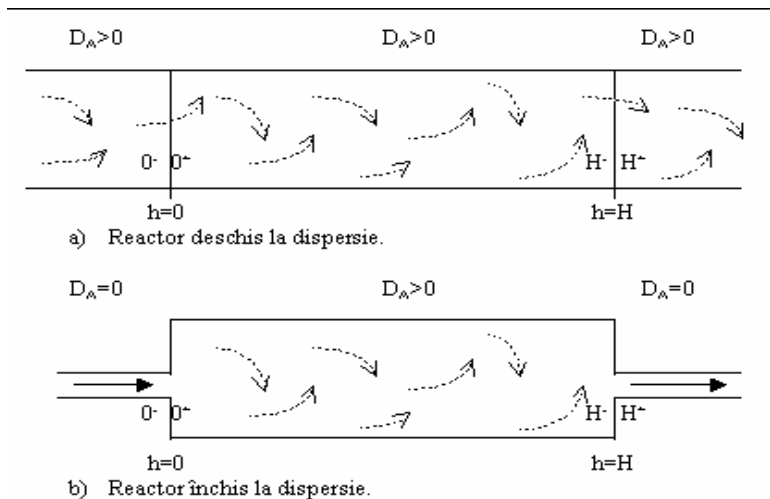


Figura II.3.3 Condiții la limită: reactor deschis și reactor închis la dispersie.

Pentru un reactor deschis la dispersie, condițiile la limită sunt:

- la $h=0$:

$$C_A(0^-,t) = C_A(0^+,t) \quad (\text{II.3.9})$$

$$F \cdot C_A(0^-,t) - D_A \cdot S \cdot \left. \frac{\partial C_A}{\partial h} \right|_{h=0^-} = F \cdot C_A(0^+,t) - D_A \cdot S \cdot \left. \frac{\partial C_A}{\partial h} \right|_{h=0^+}$$

- la $h=H$:

$$C_A(H^-,t) = C_A(H^+,t) \quad (\text{II.3.10})$$

$$F \cdot C_A(H^-,t) - D_A \cdot S \cdot \left. \frac{\partial C_A}{\partial h} \right|_{h=H^-} = F \cdot C_A(H^+,t) - D_A \cdot S \cdot \left. \frac{\partial C_A}{\partial h} \right|_{h=H^+}$$

În ceea ce privește reactorul închis, la $h=0$, fluxul piston de la intrare în reactor (0^-), este egal cu suma dintre fluxul piston și fluxul dispersiv(0^+):

$$F \cdot C_A(0^-,t) = F \cdot C_A(0^+,t) - D_A \cdot S \cdot \left. \frac{\partial C_A}{\partial h} \right|_{h=0^+} \quad (\text{II.3.11})$$

Dacă notăm cu C_{Ain} concentrația lui A la intrarea în reactor, condiția II.3.11 devine:

$$C_{Ain} = C_A(0^+,t) - \frac{D_A}{w \cdot H} \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0^+} \quad (\text{II.3.12})$$

unde wH/D_A este numărul Peclet:

$$C_{Ain} = C_A(0^+,t) - \frac{1}{Pe} \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0^+} \quad (\text{II.3.13})$$

La ieșirea din reactor, concentrația este continuă și deci gradientul concentrației este 0:

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial h} \right|_{h=H} = 0 \quad (\text{II.3.14})$$

sau, în coordonata adimensională:

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=1} = 0 \quad (\text{II.3.15})$$

Pot exista și situații în care reactorul să prezinte condiții de reactor închis la unul din capete iar la celălalt de reactor deschis. De asemenea, pentru reactoarele deschise, coeficientul de dispersie axială D_A poate avea valori diferite în afara reactorului față de cea din interior.

II.3.2.3 Utilizarea cascadei de reactoare cu amestecare perfectă pentru simularea reactorului piston cu dispersie axială

Pentru un element de volum al unui reactor piston, bilanțul de materiale în regim staționar exprimat în funcție de conversia reactantului A, x_A , este :

$$F_A \cdot (1 - x_A) - F \cdot (1 - (x_A + dx_A)) + r_A \cdot dV = 0 \quad (\text{II.3.16})$$

Timpul τ de staționare în reactor în vederea modificării conversiei reactantului A de la valoarea x_{A1} la valoarea x_{A2} se poate calcula pornind de la relația II.3.16:

$$\tau = \frac{V}{F} = -c_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{r_A} \quad (\text{II.3.17})$$

unde c_{A0} este concentrația inițială a lui A. Dacă $x_{A1}=0$ iar reacția este de ordinul I, atunci:

$$\tau = -c_{A0} \cdot \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{-k \cdot c_{A0} \cdot (1 - X_A)} = \frac{1}{k} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - X_A} \right)$$

și deci: $X_A = 1 - e^{-k \cdot \tau}$ (II.3.18)

Să considerăm că aceeași reacție de ordinul I se desfășoară într-o serie de "j" reactoare cu amestecare perfectă plasate în serie. Fie Q_0 debitul și V_R volumul total al celor "j" reactoare (fiecare reactor are volumul V_R/j , iar dacă timpul total de trecere este $\tau = \frac{V_R}{Q_0}$, pentru un reactor el este $\bar{t} = \frac{\tau}{j}$). Fie C_{Ai} concentrația reactantului A în reactorul "i" al cascadei (i=1, 2, ..., j). Pentru un reactor "i" ecuația caracteristică este:

$$\bar{t} = \frac{\tau}{j} = \frac{C_{A_{i-1}} - C_{A_i}}{k \cdot C_{A_i}} \quad (\text{II.3.19})$$

Această ecuație se deduce ușor pe baza bilanțului de materiale în regim staționar ($\bar{t} = \frac{V}{Q_0}$):

$$Q_0 \cdot C_{A_{i-1}} - Q_0 \cdot C_{A_i} - V \cdot k \cdot C_{A_i} = 0 \quad \text{și deci} \quad C_{A_i} = \frac{C_{A_{i-1}}}{1 + k \cdot \bar{t}} = \frac{C_{A_{i-1}}}{1 + k \cdot \frac{\tau}{j}} \quad (\text{II.3.20})$$

Se poate arăta că fracția reziduală la ieșire este [11,19]:

$$f_j = \frac{C_{A_j}}{C_{A_0}} = \left(1 + k_1 \cdot \frac{\tau}{j}\right)^{-j} \quad (\text{II.3.21})$$

$$\text{Exemplu :} \quad C_{A_1} = C_{A_0} \cdot \left(1 + k \cdot \frac{\tau}{j}\right)^{-1} \quad (\text{II.3.22})$$

$$C_{A_2} = C_{A_1} \cdot \left(1 + k \cdot \frac{\tau}{j}\right)^{-1} = C_{A_0} \cdot \left(1 + k \cdot \frac{\tau}{j}\right)^{-2} \quad (\text{II.3.23})$$

Când j tinde către ∞ , τ_j tinde spre $t_\infty = e^{-k_1 \cdot \tau}$ adică spre funcția reziduală a reactorului piston.

Disponem astfel de un model care ne permite să reprezentăm un comportament intermediar între cel al reactorului cu agitare perfectă și cel al reactorului piston.

Correspondența între numărul de reactoare cu amestecare perfectă și reactorul piston cu dispersie axială (caracterizat prin numărul Péclet) este redată în tabelul II.3.1:

Tabelul II.3.1. Calitatea aproximării reactorului piston cu dispersie axială (numărul Peclet) prin serie de reactoare cu amestecare perfecta .

Reactor piston cu dispersie axială	Pe	2	8	18	98	Pe > 100
Reactoare cu amestecare perfectă	k	2	5	10	50	$k = \frac{Pe}{2} + 1$
Calitatea aproximării		Slabă	Bună pentru reactor semiînchis, pentru celelalte condiții, slabă		Bună	Foarte bună

Aproximare din ce în ce mai bună

