

Nghiên cứu sử dụng biến cường tính trong mô hình hoá, phân tích động lực và điều khiển quá trình

Hoàng Ngọc Hà*

Trường Đại học Bách khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Nhận ngày 22 tháng 6 năm 2015

Chỉnh sửa ngày 19 tháng 8 năm 2015; Chấp nhận đăng ngày 20 tháng 11 năm 2015

Tóm tắt: Mọi quá trình chuyển đổi vật chất đều tạo ra entropy như được phát biểu bởi nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học. Đặc tính cố hữu này là nền tảng trong nghiên cứu, nó cho phép xem xét biểu thức của tốc độ phản ứng hoá học như là hàm phi tuyến của lực phản ứng hoá học được biểu diễn trên cơ sở của đại lượng cường tính (ái lực hoá học). Trên cơ sở đó, biểu thức tường minh của tốc độ phản ứng hoá học được rút ra và cho phép chỉ rõ nó thuộc về kiểu quan hệ tác động khối lượng tổng quát hoá. Dưới một số điều kiện vận hành, hệ phản ứng có thể hoạt động với nhiều trạng thái dừng. Từ đây, ý tưởng cho vấn đề điều khiển ổn định hoá tại trạng thái cài đặt mong muốn thông qua phương pháp Lyapunov cũng được bình luận. Một số ví dụ đề xuất cho phép minh hoạ các khái niệm và kết quả phát triển.

Từ khóa: Mô hình toán học, tốc độ phản ứng, ái lực hoá học, entropy, phương pháp Lyapunov.

1. Giới thiệu

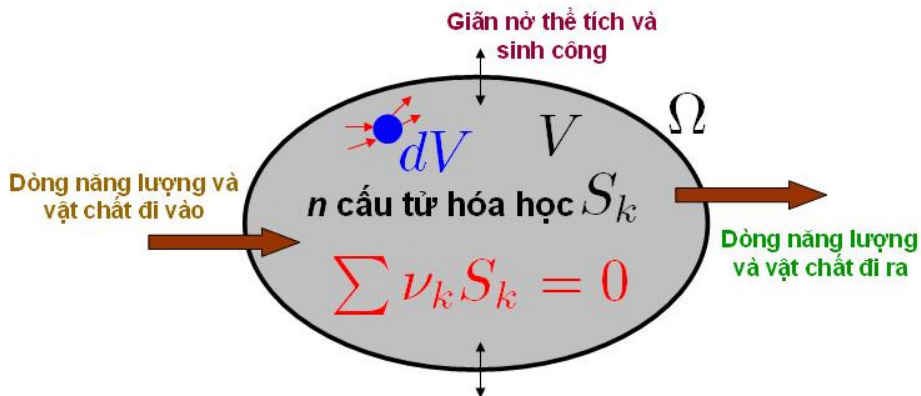
Trong kỹ thuật hóa học, nhiệt động lực học đóng vai trò trung tâm cho việc nghiên cứu và khảo sát các biến đổi của quá trình hóa học [1-4]. Hai biểu diễn cơ bản được xem xét trong nhiệt động lực học là biểu diễn năng lượng và biểu diễn entropy. Một mặt, sự thay đổi của các trạng thái (ví dụ như nhiệt độ, áp suất và nồng độ của các cấu tử) liên quan trực tiếp đến các biến đổi năng lượng và entropy. Kết quả là nguyên lý thứ nhất và thứ hai của nhiệt động lực học chi phối sự vận động và xu hướng tiến triển của các trạng thái quá trình. Mặt khác, các hiện tượng đặc trưng (truyền vận và động học

phản ứng) đang diễn ra trong hệ có thể được giải thích và mô hình hóa trên cơ sở của nhiệt động lực học [2]. Hình 1 mô tả một hệ phản ứng mở tổng quát được giới hạn bởi phần thể tích vật lý V và diện tích bề mặt xung quanh Ω . Bình phản ứng khuấy liên tục, cột chưng cất phản ứng, bình phản ứng dạng ống và hệ khuếch tán/truyền nhiệt trong vật liệu... thuộc về trường hợp hệ phản ứng mở tổng quát này.

Như vậy về bản chất, các hệ phản ứng hóa học thuộc về các hệ nhiệt động lực học mà động lực của nó được mô tả bằng tập hợp các phương trình vi phân thường hoặc phương trình vi phân đạo hàm riêng trên cơ sở các phương trình cân bằng vật chất, năng lượng và động lượng [2, 4, 5].

* ĐT: 84-968990558.

Email: ha.hoang@hcmut.edu.vn



Hình 1. Hệ phản ứng mở tổng quát.

Khái niệm này bao gồm một lớp của các hệ thống động lực phi tuyến mà trong đó hiện tượng truyền vận và truyền khối đóng vai trò chính, đặc biệt là trong các hệ quá trình hóa học nơi mà các tác chất phản ứng với nhau để tạo thành sản phẩm [6]. Mô hình hóa, phân tích ổn định, quan sát, tối ưu hóa và điều khiển hệ phản ứng có phạm vi ứng dụng rộng bao gồm trong các lĩnh vực sinh-hóa học, và cụ thể hơn trong kỹ thuật môi trường, dược phẩm, hóa chất, thực phẩm và dầu khí... Điều khiển quá trình là một lĩnh vực đặc biệt của kỹ thuật hóa học và liên quan đến việc thiết kế các bộ điều khiển hồi tiếp tác động trên các biến đầu vào của quá trình (ví dụ như tốc độ dòng chảy của chất lỏng làm mát trong thiết bị trao đổi nhiệt hoặc nhiệt độ của vỏ áo trong thiết bị phản ứng...) để duy trì vận hành quá trình tại một trạng thái hoạt động mong muốn (ví dụ nhiệt độ hay độ chuyển hóa tối ưu...).

Trường hợp nghiên cứu điển hình thông qua hệ bình phản ứng khuấy lý tưởng liên tục được lấy làm ví dụ minh họa cho các phát triển của bài báo. Bình phản ứng khuấy lý tưởng liên tục thuộc về một lớp đặc trưng của các hệ thống động lực phi tuyến được mô tả bởi các phương trình vi phân thường [4, 5]. Dưới một số điều

kiện vận hành, hệ có thể bộc lộ các ứng xử phức tạp, chẳng hạn, bình phản ứng có thể hoạt động với nhiều điểm cân bằng dừng do các quan hệ cấu thành (phương trình truyền nhiệt và động học phản ứng hóa học...) và các biến đổi bất thuận nghịch của miền vật chất và nhiệt [7, 8]. Hệ quả là nó đặt ra một số khó khăn và thử thách khoa học thú vị (như do hệ rất nhạy với các tác động của nhiễu và sai số...) cho bài toán thiết kế, vận hành và điều khiển. Vấn đề thời sự này đã được nghiên cứu trong nhiều năm qua và một số kết quả đã công bố trong các ấn phẩm khoa học của nhiều nhóm tác giả trên thế giới [9-12]. Lý do để điều khiển hệ phản ứng đang đề cập là xuất phát từ thực tế rằng các bình phản ứng hóa học có thể phải được vận hành ở trạng thái hoạt động không ổn định vòng hở mà ở đó, hệ bộc lộ một số tính năng tối ưu (ví dụ, ở điểm hoạt động này quá trình phản ứng là tự nhiệt với nhiệt độ và độ chuyển hóa chấp nhận được...) [13]. Nhiều phương pháp luận điều khiển đã được phát triển để ổn định hóa hệ thống phản ứng đang đề cập. Chúng ta có thể trích dẫn, ví dụ, [8] cho bài toán điều khiển với ràng buộc biên điều khiển, điều khiển tích phân tỉ lệ PI [14], điều khiển dựa trên phương pháp Lyapunov trực tiếp [15] và gần đây, phương

pháp phân tích và điều khiển dựa trên Lyapunov nhiệt động lực học [11, 16-24], phương pháp Hamilton cho bài toán điều khiển dựa trên bị động [10, 25-28], phương pháp điều khiển biến dạng năng lượng/công suất [7, 9, 12] và điều khiển kiểm kê [29, 30, 31].

Bài báo này tập trung nghiên cứu xây dựng mô hình toán, khảo sát đặc tính động lực học của quá trình và hướng đến việc điều khiển nó dựa trên các tính chất nhiệt động lực học xuất phát từ nguyên lý thứ hai ([1, 11, 17, 24] và [32-37]). Điểm mới và đóng góp chính của bài báo là đề xuất việc sử dụng đại lượng cường tính trong việc mô hình hoá phản biến đổi vật chất (được đặc trưng bởi tốc độ phản ứng hoá học) thay cho đại lượng quang tính như đã thực hiện trước đây [24]. Lưu ý rằng trong lý thuyết nhiệt động lực học, các đại lượng cường tính (ví dụ nhiệt độ và áp suất...) là các đại lượng dễ đo lường hơn so với các đại lượng quang tính (ví dụ năng lượng nội năng, entropy...). Như vậy,

ưu điểm của phương pháp nghiên cứu đề xuất làm cho nó dễ thực hiện hơn khi triển khai trên các ứng dụng quá trình thực tế với các cảm biến (sensors) được trang bị [38].

Bài báo được tổ chức như sau. Phần 2 mô hình hệ bình phản ứng khuấy lý tưởng liên tục và các cách biểu diễn phương trình tỷ lệ của mạng phản ứng sinh hoá học được đề cập. Phần 3 nhắc lại một số khái niệm nhiệt động lực học. Mô hình toán thiết bị trong cơ sở nhiệt động lực học sau đó được giới thiệu. Phần 4 hoàn thiện mô hình toán của thiết bị khi biểu thức tường minh của tốc độ phản ứng hoá học thông qua lực phản ứng được rút ra dựa trên tính chất xác định không âm của tốc độ sản sinh entropy từ nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học. Phân tích động lực quá trình và hướng đến bài toán điều khiển sau đó được xem xét. Bên cạnh đó, một số ví dụ được cho để minh hoạ kết quả.

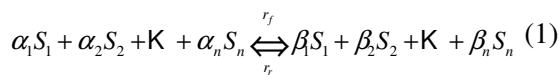
Trong bài báo này, các ký hiệu dưới đây được sử dụng:

Ký hiệu	Ý nghĩa	Đơn vị
h_{il}	Enthalpy mol dòng vào của cấu tử i	J/mol
h_i	Enthalpy mol riêng phần của cấu tử i	J/mol
T	Nhiệt độ tuyệt đối	K
μ_{il}	Thế hoá của cấu tử i trong dòng nhập liệu	J/mol
μ_i	Thế hoá của cấu tử i	J/mol
s_{il}	Entropy mol dòng vào của cấu tử i	J/K/mol
s_i	Entropy mol riêng phần của cấu tử i	J/K/mol
F_{il}	Dòng mol mang cấu tử i vào thiết bị	mol/s
F_i	Dòng mol mang cấu tử i đi ra	mol/s
N_{il}	Số mol của cấu tử i vào thiết bị	mol
N_i	Số mol của cấu tử i	mol
N_I	Tổng số mol dòng nhập liệu	mol
N	Tổng số mol	mol
m_{tot}	Khối lượng tổng cộng của hỗn hợp phản ứng	g
R	Hằng số khí lý tưởng	J/K/mol
A_{aff}	Ái lực hoá học	J/mol
rV	Tốc độ phản ứng	mol/s

Ngoài ra do sự hỗ trợ hạn chế của Matlab & Simulink với ngôn ngữ tiếng Việt, một số thuật ngữ khoa học tiếng Anh (như Molar number/Số mol và Temperature/Nhiệt độ...) sẽ được sử dụng trực tiếp để thuận lợi cho mục đích trình bày, đặc biệt cho phần chú thích của kết quả được biểu diễn trong các hình vẽ và đồ thị kết quả.

2. Mô hình thiết bị phản ứng khuấy trộn liên tục

Xét mô hình một bình phản ứng khuấy lý tưởng liên tục như trên Hình 2 mà trong đó đang diễn ra một phản ứng hóa học thuận nghịch của n cấu tử tích cực S_i , $i=1, K, n$ với phương trình tỷ lệ tổng quát như sau [10, 35, 37, 38]:



với r_f và r_r lần lượt là tốc độ phản ứng thuận và nghịch; α_i và β_i là hệ số tỷ lệ thỏa điều kiện sau:

$$\alpha_i \beta_i = 0 \text{ và } \alpha_i + \beta_i > 0 \quad (2)$$

Nếu $\alpha_i = 0$ thì $\beta_i > 0$, cấu tử S_i tham gia vào phản ứng hoá học (1) với vai trò là sản phẩm; ngược lại nếu $\beta_i = 0$ thì $\alpha_i > 0$ cấu tử S_i là tác chất phản ứng. Phương trình tỷ lệ tổng quát (1)(2) có thể được viết lại dưới dạng biểu diễn đại số như sau:

$$\nu_1 S_1 + \nu_2 S_2 + K + \nu_n S_n = 0 \quad (3)$$

Trong đó:

$$\nu_i = \beta_i - \alpha_i \quad (4)$$

là hệ số tỷ lệ có dấu (có nghĩa nó có thể mang giá trị dương hoặc âm) [10, 35]. Nếu $\nu_i > 0$ cấu tử S_i tham gia vào phản ứng (3) với vai trò là sản phẩm, ngược lại nếu $\nu_i < 0$ cấu tử S_i là tác chất phản ứng.

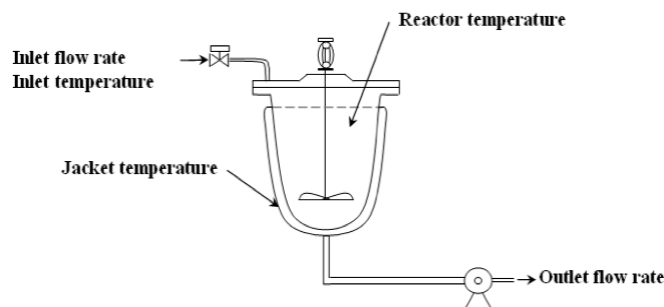
Ví dụ 1. Xét phản ứng thuận nghịch pha khí như sau [33]:



Giả sử xem cấu tử S_1 là H_2 , S_2 là I_2 và S_3 là HI . Như vậy, theo phương trình tỷ lệ tổng quát (1)(2) thì $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 1$ và $\alpha_3 = 0$; $\beta_1 = 0$, $\beta_2 = 0$ và $\beta_3 = 2$. Từ đây, nếu biểu diễn phương trình tỷ lệ tổng quát dưới dạng đại số theo (3)(4) thì $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -1$ và $\nu_3 = 2$.

Trong bài báo này, phản ứng hóa học với cách viết phương trình tỷ lệ tổng quát theo (3)(4) được sử dụng. Ngoài việc đảm bảo tính chất bảo toàn khối lượng mol trong một phản ứng hoá học, biểu diễn (3)(4) còn thuận lợi trong việc xây dựng mô hình toán thiết bị khi xét đến hỗn hợp phản ứng đa cấu tử [37]. Với biểu diễn theo (3)(4), tốc độ phản ứng rút gọn r được xem xét. Biểu thức của nó được viết như sau:

$$r = r_f - r_r \quad (6)$$



Hình 2. Thiết bị phản ứng khuấy trộn liên tục [39].

Bình phản ứng được cung cấp bởi cấu tử S_i , $i = 1, K, n$ ở nhiệt độ dòng nhập liệu là T_I . Các giả thuyết sau được xem xét:

(A1) Lưu chất phản ứng được xem như lý tưởng, không chịu nén và ở điều kiện đẳng áp.

(A2) Dòng nhiệt trao đổi với vỏ áo được biểu diễn bởi quan hệ:

$$\dot{Q}_J = \lambda(T_J - T) \quad (7)$$

với $\lambda > 0$ là hệ số truyền nhiệt trung bình và T_J là nhiệt độ của vỏ áo.

(A3) Nhiệt dung riêng (đẳng áp) c_{pi} , $i = 1, K, n$ giả sử là hằng số.

(A4) Tốc độ phản ứng r (6) chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ/số mol cấu tử. Tốc độ $r > 0$ nếu tác chất phản ứng S_i bị tiêu thụ, ngược lại $r < 0$ nếu nó được tạo ra. Trường hợp $r = 0$ tương ứng với cân bằng hóa học. Hơn nữa, tốc độ phản ứng r (6) thỏa mãn các ràng buộc nhiệt động lực học như sau [7, 9, 12]:

$$\begin{cases} \lim_{T \rightarrow 0} r = 0 \\ \lim_{T \rightarrow +\infty} r = r_{max} \end{cases} \quad (8)$$

Có thể thấy từ (8) rằng, ở nhiệt độ không tuyệt đối, phản ứng sẽ dừng lại (vì tại nhiệt độ này, entropy sẽ triệt tiêu và vật chất sẽ ngừng lại mọi biến đổi như đã được chỉ ra từ nguyên lý thứ ba của nhiệt động lực học). Ngược lại, khi nhiệt độ tăng, nhìn từ góc độ vi mô các nguyên tử sẽ dao động nhiệt mạnh hơn và số va chạm hiệu quả để phá vỡ các liên kết hoá học cũ, hình thành liên kết hoá học mới tạo các nguyên tử mới dễ dàng hơn. Hệ quả là phản ứng hóa học xảy ra càng nhanh.

3. Mô hình toán thiết bị trong cơ sở nhiệt động lực học

3.1. Nhắc lại một số khái niệm nhiệt động lực học

Trong lý thuyết nhiệt động lực học, các biến của hệ thống (ví dụ hệ phản ứng trên Hình 2)

được chia thành 2 loại, gồm các biến quảng tính (extensive variables) như năng lượng nội năng U , entropy S , thể tích V , số mol N_i và các biến cường tính (intensive variables) như nhiệt độ T , áp suất P , thế hóa học μ_i . Ngược lại với các biến cường tính, các đại lượng quảng tính phụ thuộc vào kích thước của hệ. Xét ví dụ dưới đây.

Ví dụ 2. Lấy một hệ có thể tích V_1 ở nhiệt độ T_1 ghép với một hệ có thể tích V_2 ở nhiệt độ T_2 . Có thể nhận thấy rằng thể tích của hệ được ghép bằng $V_1 + V_2$, tuy nhiên nhiệt độ của nó khác với giá trị $T_1 + T_2$. Tương tự như vậy cho áp suất.

Độ biến thiên của năng lượng nội năng U^1 có thể được suy ra từ sự thay đổi của các biến quảng tính dùng phương trình Gibbs [1]:

$$dH = TdS + \sum_i \mu_i dN_i \quad (9)$$

Hệ quả là các đại lượng cường tính được biểu diễn như sau:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{N_i}, \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{N_{k \neq i}} \quad (10)$$

Vì H là một biến quảng tính, nó là một hàm đồng nhất bậc 1 của $(S, N_i)^2$. Dùng định lý Euler [1], chúng ta có thể viết:

$$H(S, N_i) = TS + \sum_i \mu_i N_i \quad (11)$$

Các nguyên lý thứ nhất, thứ hai và thứ ba là cơ sở nền tảng cho các phát triển lý thuyết của nhiệt động lực học. Nội dung của các nguyên lý này có thể được tìm thấy trong bất kỳ giáo trình

¹ Khi điều kiện đẳng áp được xem xét, áp suất p là hằng số, enthalpy H được sử dụng thay cho U .

² Một hàm $\psi: \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}$ được gọi là đồng nhất bậc k nếu $\forall x \in \mathfrak{R}^n, \kappa > 0, \psi(\kappa x) = \kappa^k \psi(x)$.

hiệt động lực học nào. Người đọc có thể tham khảo các tài liệu [1-4]. Các nguyên lý này chi phối và do đó, cho phép khảo sát tiến triển của hệ phản ứng hóa học. Hệ với (9)(10)(11) được nói là trong biểu diễn năng lượng. Ngược lại, nó được nói là trong biểu diễn entropy. Thật vậy, phương trình (9)(11) có thể được viết lại tương đương như sau:

$$dS = \frac{1}{T} dH + \sum_i \frac{-\mu_i}{T} dN_i \quad (12)$$

$$S(H, N_i) = \frac{1}{T} H + \sum_i \frac{-\mu_i}{T} N_i \quad (13)$$

Hệ quả là trong biểu diễn entropy, các đại lượng cường tính được cho bởi quan hệ:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{N_i}, \quad \frac{-\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{N_{k \neq i}} \quad (14)$$

Chú ý 1. Do entropy S (13) là hàm đồng nhất bậc 1 theo các đại lượng quảng tính (H, N_i) , quan hệ (14) chỉ ra rằng các đại lượng cường tính $\left(\frac{1}{T}, \frac{-\mu_i}{T} \right)$ do đó có tính chất là hàm đồng nhất bậc 0 theo (H, N_i) [1, 11, 35].

3.2. Xây dựng mô hình toán thiết bị: Một số kết quả ban đầu

Mô hình hóa thiết bị phản ứng dựa trên nền tảng là phương trình cân bằng vật chất và phương trình cân bằng năng lượng (và có thể phương trình momentum) thông qua các đại lượng quảng tính (H, N_i) của phương trình Gibbs (12), được kết hợp với các phương trình cấu thành như phương trình động học phản ứng và phương trình truyền nhiệt... Kết quả trực tiếp của việc xây dựng mô hình là hệ phương trình vi phân mô tả quy luật thay đổi theo thời gian và/hoặc không gian của các biến quá trình trong hệ thống đó [5]. Phương trình cân bằng của thiết bị đang khảo sát được cho như sau [5,7,9]:

$$\begin{cases} \frac{dH}{dt} = \sum_i F_{il} h_{il} - \sum_i F_i h_i + \dot{Q}_J \\ \frac{dN_i}{dt} = F_{il} - F_i + v_i r V, i = 1, K, n \end{cases} \quad (15)$$

Động lực hệ phản ứng được bổ sung với biểu thức của cân bằng entropy thông qua quan hệ Gibbs (12). Dưới giả thuyết cân bằng nhiệt động cục bộ [2], tốc độ biến thiên của entropy theo thời gian được viết như sau:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dH}{dt} + \sum_i \frac{-\mu_i}{T} \frac{dN_i}{dt} \quad (16)$$

Chú ý rằng cân bằng entropy (16) không độc lập với động lực (15), tuy nhiên biểu thức tường minh của nó cho phép biểu diễn tính chất bất thuận nghịch của hệ như nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học đã chỉ rõ. Thật vậy trong trường hợp của hệ cách ly, chúng ta biết nguyên lý thứ hai phát biểu rằng entropy của hệ luôn luôn tăng, tức là $(\Delta S)_{isolated} \geq 0$. Hay nói cách khác về mặt toán học $\left(\frac{dS}{dt} \right)_{isolated} = \sigma_S$ với $\sigma_S \geq 0$ (σ_S được gọi là tốc độ tạo entropy [2]).

Biểu thức của cân bằng entropy dạng tổng quát là [2, 21, 33, 35]:

$$\frac{dS}{dt} = \Phi_S + \sigma_S, \quad \sigma_S \geq 0 \quad (17)$$

với Φ_S và σ_S lần lượt là tốc độ trao đổi entropy với môi trường và tốc độ sản xuất entropy bất thuận nghịch. Tốc độ sản xuất entropy σ_S trong cân bằng entropy (17) luôn không âm theo nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học. Tính chất bất thuận nghịch được thể hiện qua giá trị không âm của σ_S là cơ sở cho phép biểu diễn dạng cấu trúc của tốc độ phản ứng hóa học theo lực phản ứng trong nghiên cứu này.

Mệnh đề dưới đây chỉ rõ biểu thức của Φ_S và σ_S trong trường hợp bình phản ứng đang

khảo sát. Nó tổng quát kết quả đã cho trong nghiên cứu trước [10, 21, 35].

Mệnh đề 1. Tốc độ trao đổi entropy với môi trường Φ_S và tốc độ sản xuất entropy bất thuận nghịch σ_S trong cân bằng entropy (17) kết hợp với động lực hệ phản ứng (15) được biểu diễn như sau:

$$\Phi_S = \sum_i (F_{il} s_{il} - F_i s_i) + \frac{\dot{Q}_J}{T_J} \quad (18)$$

$$\sigma_S = \sigma_S^{mix.} + \sigma_S^{heat conv.} + \sigma_S^{heat ex.} + \sigma_S^{react.} \geq 0 \quad (19)$$

Trong đó:

$$\sigma_S^{mix.} = R \sum_i F_{il} \left(\ln \left(\frac{N_{il}}{N_l} \right) - \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) \right) \geq 0 \quad (20)$$

$$\sigma_S^{heat conv.} = \sum_i c_{pi} F_{il} \left(\frac{T_l}{T} - 1 - \ln \left(\frac{T_l}{T} \right) \right) \geq 0 \quad (21)$$

$$\sigma_S^{heat ex.} = \frac{\dot{Q}_J}{T} - \frac{\dot{Q}_J}{T_J} \geq 0 \quad (22)$$

$$\sigma_S^{react.} = A_{aff} rV \geq 0 \quad (23)$$

lần lượt là phần đóng góp của tốc độ sản sinh entropy bất thuận nghịch σ_S (19) do khuấy trộn, đổi lưu nhiệt, trao đổi nhiệt và phản ứng hóa học. Các đóng góp thành phần $\sigma_S^{mix.}$, $\sigma_S^{heat conv.}$, $\sigma_S^{heat ex.}$ và $\sigma_S^{react.}$ cũng không âm như được chi phối bởi nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học.

Chứng minh. Thay phương trình (15) vào (16) và tiến hành đồng nhất kết quả nhận được với (17).

Chú ý 2. Không giống như $\sigma_S^{mix.}$ (20), $\sigma_S^{heat conv.}$ (21) và $\sigma_S^{heat ex.}$ (22), tốc độ sản sinh entropy bất thuận nghịch do phản ứng hóa học

$\sigma_S^{react.}$ (23) chỉ phụ thuộc vào các trạng thái quá trình (biến nội tại).

Chú ý 3. Ái lực hóa học A_{aff} xuất hiện trong (23) được định nghĩa như sau:

$$A_{aff} = A_{aff}^f - A_{aff}^r \quad (24)$$

Trong đó:

$$A_{aff}^f = \sum_i \alpha_i \frac{\mu_i}{T} \quad \text{và} \quad A_{aff}^r = \sum_i \beta_i \frac{\mu_i}{T} \quad (25)$$

tương ứng là ái lực hóa học của phản ứng thuận và nghịch (1). Dùng (4)(25), (24) có thể được viết lại:

$$A_{aff} = - \sum_i \nu_i \frac{\mu_i}{T} \quad (26)$$

Chú ý 4. Do $\frac{-\mu_i}{T}$ là đại lượng cường tính (xem Chú ý 1), ái lực hoá học (26) cũng là đại lượng cường tính. Hệ quả là nó có tính chất là hàm đồng nhất bậc 0 theo các đại lượng quảng tính (H, N_i) .

4. Biểu diễn tốc độ phản ứng hoá học thông qua lực phản ứng: Kết quả chính và nhận xét

Do chỉ phụ thuộc vào trạng thái của hệ, việc chứng minh tốc độ sản sinh entropy bất thuận nghịch do phản ứng hóa học $\sigma_S^{react.}$ (23) luôn không âm trong mọi biến đổi chi phối bởi (15) với mọi điều kiện ban đầu của hệ là một thử thách về mặt toán học và vẫn còn là một vấn đề mở. Tính chất xác định không âm của $\sigma_S^{react.}$ (23) do đó được xem như là tiền đề của nhiệt động lực học bất thuận nghịch [2, 21].

Chúng ta phát biểu mệnh đề dưới đây. Một phần kết quả này đã công bố trong [35].

Mệnh đề 2. Tính chất không âm của tốc độ sản sinh entropy bất thuận nghịch do phản ứng hóa học σ_S^{reac} . (23) được thỏa mãn nếu tốc độ phản ứng rV có tính chất (8) được cho bởi:

$$rV = k(T) \left(\exp\left(\frac{A_{aff}^f}{R}\right) - \exp\left(\frac{A_{aff}^r}{R}\right) \right) \quad (27)$$

Trong đó ái lực hoá học phản ứng thuận và nghịch, ký hiệu lần lượt bởi A_{aff}^f và A_{aff}^r , được định nghĩa trong (25); $k(T)$ là động học phản ứng và giả sử nó được mô tả với luật thực nghiệm Arrhenius:

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \geq 0 \quad (28)$$

Với E_a và R tương ứng là năng lượng hoạt hóa và hằng số khí lý tưởng; k_0 là hằng số động học của phản ứng.

Chứng minh. Với (24)(27), (23) trở thành:

$$\sigma_S^{reac} = k(T)(A_{aff}^f - A_{aff}^r) \left(\exp\left(\frac{A_{aff}^f}{R}\right) - \exp\left(\frac{A_{aff}^r}{R}\right) \right) \quad (29)$$

(29) luôn không âm vì $k(T) \geq 0$ theo (28). Dấu đẳng thức (29) xảy ra khi $A_{aff}^f = A_{aff}^r$ tức phản ứng thuận nghịch (1) đạt đến trạng thái cân bằng hoá học.

Chú ý 5. Có thể kiểm tra dễ dàng rằng tốc độ phản ứng rV được cho bởi (27) với hằng số động học phản ứng (28) luôn đảm bảo để điều kiện (8) thỏa vì $k(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ và $k(T) \xrightarrow{T \rightarrow +\infty} k_0$.

Mặt khác thế hoá μ_i của cấu tử i được định nghĩa như sau [2, 4]:

$$\mu_i = h_i - Ts_i; i = 1, K, n \quad (30)$$

Quan hệ (30) có thể được viết lại như sau:

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{h_i}{T} - s_i; i = 1, K, n \quad (31)$$

vì nhiệt độ tuyệt đối $T \neq 0$. Dưới giả thuyết lý tưởng hoá của hỗn hợp phản ứng, enthalpy mol riêng phần h_i và entropy mol riêng phần s_i của cấu tử i được cho bởi [4]:

$$\begin{cases} h_i(T) = c_{pi}(T - T_{ref}) + h_{i,ref} \\ s_i(T, x_i) = c_{pi} \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + s_{i,ref} - R \ln x_i \end{cases} \quad (32)$$

Trong đó: T_{ref} , $h_{i,ref}$ và $s_{i,ref}$ là các giá trị chuẩn (hằng số). x_i là phần mol của cấu tử i ($i = 1, K, n$):

$$x_i = \frac{N_i}{N} \quad (33)$$

với $N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$. Do đó, (31) trở thành:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i}{T} = & -c_{pi} \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + (c_{pi} - s_{i,ref}) + \\ & + \frac{-c_{pi}T_{ref} + h_{i,ref}}{T} + R \ln\left(\frac{N_i}{N}\right); i = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (34)$$

Quan hệ (34) cho phép biểu diễn ái lực hoá học phản ứng thuận và nghịch, A_{aff}^f và A_{aff}^r , được định nghĩa trong (25). Từ đây biểu thức tường minh của tốc độ phản ứng rV như được phát biểu trong Mệnh đề 2 có thể được rút ra. Trong trường hợp này, tốc độ phản ứng rV thuộc về kiểu quan hệ tác động khối lượng tổng quát hoá (generalized mass-action law) [34] như được chỉ ra trong mệnh đề dưới đây. Các kết quả dưới đây là phát triển chính của bài báo.

Mệnh đề 3. Biểu thức tường minh của tốc độ phản ứng rV (27) biểu diễn quan hệ tác động khối lượng tổng quát hoá và được cho như sau:

$$rV = k_f(T) \prod_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{N}\right)^{\alpha_i} - k_r(T) \prod_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{N}\right)^{\beta_i} \quad (35)$$

Trong đó hằng số động học phản ứng thuận và nghịch là:

$$\begin{cases} k_f(T) = k_{0,f}(T) \exp\left(\frac{-E_{a,f}}{RT}\right) \\ k_r(T) = k_{0,r}(T) \exp\left(\frac{-E_{a,r}}{RT}\right) \end{cases} \quad (36)$$

Với:

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{0,f}(T) = k_0 \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\sum_{i=1}^n \frac{-\alpha_i c_{pi}}{R}} \exp \left(\frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i (c_{pi} - s_{i,ref})}{R} \right) \\ E_{a,f} = \sum_{i=1}^n -\alpha_i (-c_{pi} T_{ref} + h_{i,ref}) + E_a \\ k_{0,r}(T) = k_0 \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\sum_{i=1}^n \frac{-\beta_i c_{pi}}{R}} \exp \left(\frac{\sum_{i=1}^n \beta_i (c_{pi} - s_{i,ref})}{R} \right) \\ E_{a,r} = \sum_{i=1}^n -\beta_i (-c_{pi} T_{ref} + h_{i,ref}) + E_a \end{array} \right. \quad (37)$$

Chứng minh. Từ (25)(28), biểu thức tốc độ phản ứng rV (27) có thể được viết lại:

$$rV = k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \left(\exp \left(\sum_i \frac{\alpha_i \mu_i}{R T} \right) - \exp \left(\sum_i \frac{\beta_i \mu_i}{R T} \right) \right) \quad (38)$$

Dùng (34), (38) trở thành:

$$\begin{aligned} rV = k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) & \left\{ \exp \left(\sum_i \frac{\alpha_i}{R} \left[-c_{pi} \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) + (c_{pi} - s_{i,ref}) + \frac{-c_{pi} T_{ref} + h_{i,ref}}{T} + R \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) \right] \right) \right. \\ & \left. - \exp \left(\sum_i \frac{\beta_i}{R} \left[-c_{pi} \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) + (c_{pi} - s_{i,ref}) + \frac{-c_{pi} T_{ref} + h_{i,ref}}{T} + R \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) \right] \right) \right\} \end{aligned} \quad (39)$$

Từ đây, quan hệ (39) cho phép rút ra (35)-(37).

Mệnh đề 3 chỉ rõ tốc độ phản ứng rV (27) bị ràng buộc bởi điều kiện (23) thuộc về kiểu quan hệ tác động khối lượng tổng quát hoá. Bổ sung vào các kết quả nghiên cứu trước [34], kết quả đề xuất trong nghiên cứu này đạt được theo cách tiếp cận dựa trên các tính chất nhiệt động lực học của hỗn hợp phản ứng. Trong một số điều kiện vận hành hệ thống nhất định, tốc độ phản ứng hoá học rV (27) chi phối bởi quan hệ tác động khối lượng sẽ gây ra cho hệ có những đặc tính đặc biệt đã được biết rõ về mặt động lực như hệ thống có đặc tính nhiều điểm cân bằng dừng (multiple steady states behavior). Để minh hoạ các khái niệm và kết quả nghiên cứu trên, chúng ta xét ví dụ dưới đây.

Ví dụ 3. Xét thiết bị phản ứng khuấy liên tục chứa hỗn hợp pha lỏng gồm hai cấu tử A và

B với phản ứng thuận nghịch $A \overset{r_f}{\rightleftharpoons} B$. Như vậy, theo phương trình tỷ lượng tổng quát (1)(2) thì $\alpha_A = 1$ và $\alpha_B = 0$; $\beta_A = 0$ và $\beta_B = 1$. Từ đây, nếu biểu diễn phương trình tỷ lượng tổng quát dưới dạng đại số theo (3)(4) thì $v_A = -1$ và $v_B = 1$.

Giả sử hỗn hợp phản ứng đang biến đổi ở điều kiện đẳng áp và đẳng tích và khối lượng hỗn hợp phản ứng $m_{tot} = M_A N_A + M_B N_B$ được vận hành giữ không đổi, trong đó M_A và M_B lần lượt là khối lượng mol của cấu tử A và B. Dùng phương trình cân bằng năng lượng và vật chất và tính đến ràng buộc vận hành $m_{tot} = const$, mô hình toán (15) của hệ trở thành như sau [37]:

$$\frac{dz(t)}{dt} = f(z(t)) + g(z(t))u \quad (40)$$

Trong đó:

$$z(t) = \begin{pmatrix} H \\ N_A \\ N_B \end{pmatrix}, f(z(t)) = \begin{pmatrix} 0 \\ v_A rV \\ v_B rV \end{pmatrix}, g(z(t)) = \begin{pmatrix} (h_{AI} - \frac{M_A H}{m_{tot}}) & (h_{BI} - \frac{M_B H}{m_{tot}}) & 1 \\ (1 - \frac{N_A M_A}{m_{tot}}) & -\frac{N_A M_B}{m_{tot}} & 0 \\ -\frac{N_B M_A}{m_{tot}} & (1 - \frac{N_B M_B}{m_{tot}}) & 0 \end{pmatrix}, u = \begin{pmatrix} F_{AI} \\ F_{BI} \\ \dot{Q}_J \end{pmatrix} \quad (41)$$

Như đã phân tích trong Mệnh đề 2 của nghiên cứu này, mô hình thiết bị phản ứng đang khảo sát là tương thích về mặt nhiệt động lực học khi tốc độ sản sinh entropy do phản ứng hoá học σ_s^{reac} . (23) là không âm. Từ đây, tốc độ phản ứng hoá học rV được rút ra tường minh như đã phát biểu trong Mệnh đề 3 và biểu thức của nó trong trường hợp này là:

$$rV = k_f(T) \frac{N_A}{N} - k_r(T) \frac{N_B}{N} \quad (42)$$

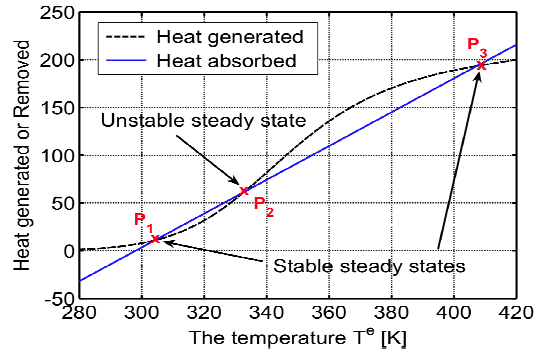
Trong đó hằng số động học phản ứng thuận và nghịch là (36), với:

$$\begin{cases} k_{0,f}(T) = k_0 \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\frac{-\alpha_A c_{pA}}{R}} \exp\left(\frac{\alpha_A (c_{pA} - s_{A,ref})}{R} \right) \\ E_{a,f} = -\alpha_A (-c_{pA} T_{ref} + h_{A,ref}) + E_a \\ k_{0,r}(T) = k_0 \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\frac{-\beta_B c_{pB}}{R}} \exp\left(\frac{\beta_B (c_{pB} - s_{B,ref})}{R} \right) \\ E_{a,r} = -\beta_B (-c_{pB} T_{ref} + h_{B,ref}) + E_a \end{cases} \quad (43)$$

Các giá trị của hằng số động học phản ứng và tham số nhiệt động của mô hình được cho trong Phụ lục A. Đầu vào vận hành thiết bị phản ứng giả sử được lấy như trong Phụ lục B. Như vậy, thông tin chúng ta cần quan tâm đến là đặc tính của hệ động lực (40)-(43) khi vận hành thiết bị theo thời gian. Để làm sáng tỏ điều này, chúng ta tiến hành khảo sát động lực thiết bị phản ứng (40)-(43) tại trạng thái dừng³. Chi

³ Một trạng thái được nói là dừng (stationary) khi tại trạng thái đó nồng độ/số mol các chất và nhiệt độ bình phản ứng không thay đổi theo thời gian hoặc khi $t \rightarrow +\infty$ [5].

tiết phương pháp giải tích xác định trạng thái dừng có thể tham khảo [8][39]. Toàn bộ các tính toán và mô phỏng trong ví dụ này được thực hiện dùng Matlab & Simulink.



Hình 3. Cân bằng nhiệt của thiết bị phản ứng ở trạng thái dừng.

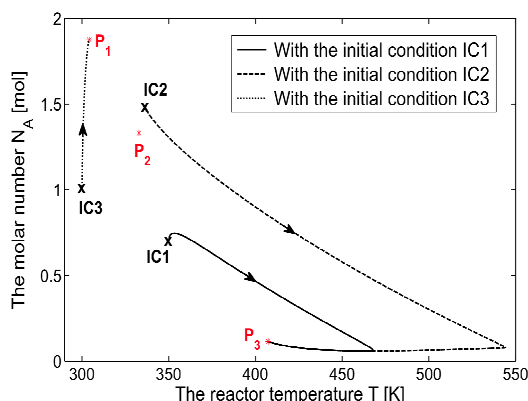
Đồ thị trên Hình 3 chỉ ra cân bằng nhiệt [40] của thiết bị trong đó đường nhiệt sinh cắt đường nhiệt mất tại ba điểm khác nhau. Những điểm giao này tương ứng với ba trạng thái hoạt động dừng của hệ (kí hiệu trên Hình 3 lần lượt là P_1 , P_2 và P_3). Qua các tính toán, giá trị số của chúng được cho trong Bảng 1.

Bảng 1. Giá trị điểm hoạt động dừng của thiết bị

	P_1	P_2	P_3
N_A^e (mol)	1,8757	1,3314	0,1146
N_B^e (mol)	0,1243	0,6686	1,8854
T^e (K)	304,2	332,8476	407,3657

Chú ý rằng các trạng thái dừng P_1 và P_3 là ổn định, trong khi đó trạng thái dừng P_2 không

ổn định như được chỉ ra qua sự hội tụ của các trạng thái hệ thống trên mặt phẳng pha (phase plane) của Hình 4 từ ba điều kiện ban đầu IC1, IC2 và IC3 khác nhau (giá trị của các điều kiện ban đầu cho trong Phụ lục C). Vận hành thiết bị phản ứng ở các trạng thái dừng ổn định P_1 hoặc P_3 không được mong muốn trong thực tế vì ở các trạng thái này, hoặc nhiệt độ quá thấp (dẫn đến độ chuyển hoá thấp) hoặc nhiệt độ cao (cho phép có độ chuyển hoá cao nhưng có thể làm giảm chất lượng sản phẩm hoặc phá huỷ vật liệu thiết bị phản ứng). Như vậy câu hỏi đặt ra làm thế nào để có thể ổn định hoá (hay điều khiển) thiết bị phản ứng vận hành ở trạng thái dừng không ổn định P_2 (tương ứng với một nhiệt độ trung bình và độ chuyển hoá có thể chấp nhận [6, 13])? Đây là vấn đề mở mà bài toán điều khiển quá trình cần giải quyết. Nội dung này sẽ được xử lý trong phần tiếp theo.



Hình 4. Mặt phẳng pha vòng hở.

Vì tốc độ phản ứng rV (42)(43) phải đảm bảo điều kiện không âm của tốc độ sản xuất entropy như đã chỉ rõ trong Mệnh đề 2, nó là nguyên nhân gây ra đặc tính nhiều trạng thái dừng của hệ đang khảo sát. Như vậy, nếu mục tiêu giả sử là muốn vận hành hệ bình phản ứng tại trạng thái dừng không ổn định vòng hở P_2 (set point) thì tốc độ phản ứng rV phải được khống chế ở trạng thái tương ứng của nó. Hay nói cách khác, qua quan hệ (27) ái lực hoá học

phải được điều khiển đạt đến trạng thái mong muốn. Từ Chú ý 4, ái lực hoá học A_{aff} (26) là một hàm (đồng nhất bậc 0) của $z(t)$, $A_{aff}(z(t))$. Một số kết quả nghiên cứu ban đầu chỉ ra rằng hàm không âm $W(z(t))$ sau có thể được sử dụng cho vấn đề điều khiển⁴:

$$W(z(t)) = \frac{1}{2} (A_{aff}(z(t)) - A_{aff}(z^e))^2 \geq 0 \quad (44)$$

Trong đó z^e là giá trị trạng thái cài đặt mong muốn (trong trường hợp này là trạng thái không ổn định vòng hở P_2 mà giá trị số của nó cho trong Bảng 1). Có thể kiểm tra dễ dàng rằng hàm $W(z(t))$ thỏa điều kiện:

$$\begin{cases} W(z(t)) = 0, z(t) = z^e \\ W(z(t)) > 0, \forall z(t) \neq z^e \end{cases} \quad (45)$$

Từ đây ý tưởng ổn định hoá hệ thống (40)-(43) tại trạng thái dừng z^e sẽ được giải quyết dùng phương pháp Lyapunov [32, 41]. Cụ thể hơn, một luật điều khiển hồi tiếp trạng thái cho đầu vào quá trình u (40)(41) phải được tổng hợp để hàm không âm $W(z(t))$ (44) với đạo hàm theo thời gian của nó⁵,

$$\frac{dW(z(t))}{dt} = (A_{aff}(z(t)) - A_{aff}(z^e)) \left[\frac{\partial A_{aff}(z(t))}{\partial z} \right]^T \frac{dz(t)}{dt}$$

thỏa mãn điều kiện sau [32, 41]:

$$\begin{cases} \frac{dW(z(t))}{dt} < 0, \forall z(t) \neq z^e \\ \frac{dW(z(t))}{dt} = 0, z(t) = z^e \end{cases} \quad (46)$$

Cho mục đích đó, chúng ta viết lại đạo hàm theo thời gian $\frac{dW(z(t))}{dt}$ như sau:

⁴ Xem [35] với các điều kiện cần và đủ để sử dụng $W(z(t))$ cho bài toán điều khiển.

⁵ T là phép chuyển vị vector/mã trận.

$$\frac{dW(z(t))}{dt} = (A_{\text{aff}}(z(t)) - A_{\text{aff}}(z^e)) \left[\frac{\partial A_{\text{aff}}(z(t))}{\partial z} \right]^T (f(z(t)) + g(z(t))u) \quad (47)$$

Trong (47), phương trình (40) đã được sử dụng.

$$\text{Đặt } F(z(t)) = \left[\frac{\partial A_{\text{aff}}(z(t))}{\partial z} \right]^T f(z(t)) \quad \text{và}$$

$$G(z(t)) = \left[\frac{\partial A_{\text{aff}}(z(t))}{\partial z} \right]^T g(z(t)) \quad \text{với}$$

$$\left[\frac{\partial A_{\text{aff}}(z(t))}{\partial z} \right]^T = \left[\frac{\partial A_{\text{aff}}}{\partial H} \quad \frac{\partial A_{\text{aff}}}{\partial N_A} \quad \frac{\partial A_{\text{aff}}}{\partial N_B} \right] \quad \text{cho}$$

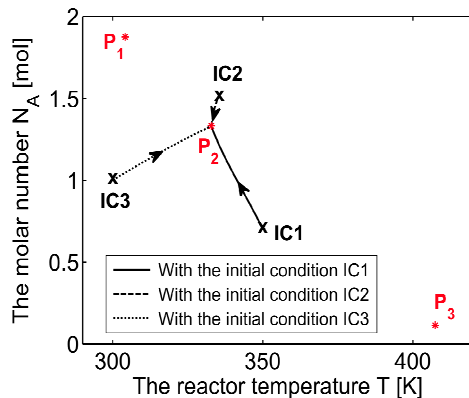
trong [37]⁶; $f(z(t))$ và $g(z(t))$ được định nghĩa trong (41). Dưới tác dụng của luật điều khiển hồi tiếp trạng thái cho bởi⁷:

$$u = G^T (GG^T)^{-1} \{-K(A_{\text{aff}}(z(t)) - A_{\text{aff}}(z^e)) - F(z(t))\}$$

với $K > 0$ (48) (47) trở thành:

$$\frac{dW(z(t))}{dt} = -K(A_{\text{aff}}(z(t)) - A_{\text{aff}}(z^e))^2 \quad (49)$$

và nó thỏa điều kiện (46). Lưu ý rằng hằng số dương K trong (48) được gọi là độ lợi bộ điều khiển (controller gain). Kết quả là hệ thống (40)-(43) ổn định hoá tại trạng thái dừng z^e như thấy trên Hình 5.



Hình 5. Mặt phẳng pha vòng kín với $K = 10^{-2}$.

⁶ Để thuận lợi cho mục đích trình bày, các biểu thức tường minh sẽ không được cho ở đây.

⁷ Cơ sở của việc rút ra luật điều khiển (48) tương tự với kết quả đề xuất trong [10, 27, 36].

5. Kết luận

Nghiên cứu bản chất các thay đổi nội tại cùng với đặc tính động học kết hợp đóng một vai trò quan trọng khi xem xét vận hành thực tế các hệ thống quá trình công nghệ hoá học. Trên cơ sở đó, hai thủ thách lý thuyết chính đã được xử lý. Nó bao gồm nghiên cứu thiết lập mô hình toán biểu diễn mạng phản ứng hoá học, phân tích đặc tính động học của quá trình phản ứng và hướng đến vấn đề điều khiển dùng các khái niệm nhiệt động lực học. Mọi quá trình chuyển đổi vật chất (phản ứng hoá học) đều tạo ra entropy. Đặc tính cố hữu này là nền tảng trong nghiên cứu, nó cho phép xây dựng biểu thức của tốc độ phản ứng hoá học thông qua lực phản ứng hoá học (ái lực hoá học/đại lượng cường tính). Trên cơ sở đó, biểu thức tường minh của tốc độ phản ứng hoá học đã được rút ra và cho phép chỉ rõ nó thuộc về kiểu quan hệ tác động khối lượng tổng quát hoá. Tính chất này, trong một số trường hợp nhất định, sẽ làm cho hệ phản ứng hoạt động với nhiều trạng thái dừng (multiple steady states). Từ quan điểm lý thuyết hệ thống và điều khiển, hệ động lực với nhiều trạng thái dừng sẽ đặt ra một số thủ thách lý thuyết và khó khăn thực tế khi vận hành và thiết kế điều khiển. Nghiên cứu tiếp theo sẽ hướng tới việc mở rộng kết quả đã có cho trường hợp các mạng phản ứng với n cấu tử và r phản ứng hoá học. Ngoài ra, so sánh tính năng và độ bền vững của bộ điều khiển dùng phương pháp Lyapunov với các phương pháp điều khiển khác (ví dụ như phương pháp tuyến tính hoá chính xác (exact linearization method) hoặc phương pháp điều khiển vi tích phân tỉ lệ phi tuyến (nonlinear PID controller) [8, 32, 41]) phải được xem xét. Bộ điều khiển một mặt giúp ổn định hoá hệ thống tại trạng thái cài đặt mong muốn, và mặt khác nó hướng tới việc loại bỏ ảnh hưởng của đặc tính động lực bất thường hay tác động của nhiễu, độ không chính xác tham số hoặc sai số mô hình (do giả thuyết lý tưởng hoá của thiết bị...).

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi trường Đại học Bách Khoa trong khuôn khổ đề tài mã số T-KTHH-2015-93.

Kết quả trình bày trong bài báo này là phần phát triển tiếp theo trên cơ sở các kết quả nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.99-2014-74. Tác giả cảm ơn sự hỗ trợ của Quỹ trong thời gian qua.

Tài liệu tham khảo

- [1] Callen H.B. (1985). Thermodynamics and an introduction to thermostatics. John Wiley & Sons, New York, 2nd edition.
- [2] De Groot S.R. and Mazur P. (1962). Non-equilibrium thermodynamics. Dover Pub. Inc., Amsterdam, 1st edition.
- [3] Glansdorff P. and Prigogine I. (1971). Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. Wiley-Interscience.
- [4] Sandler S.I. (1999). Chemical and Engineering Thermodynamics. Wiley and Sons, 3rd edition.
- [5] Luyben W.L. (1990). Process modeling, simulation, and control for chemical engineers. McGraw-Hill, Singapore.
- [6] Aris R. (2000). Elementary Chemical Reactor Analysis. Dover Publications, Mineola, New York.
- [7] Favache A. and Dochain D. (2010). Power-shaping of reaction systems : the CSTR case study. Automatica, 46(11), 1877-1883.
- [8] Viel F., Jadot F. and Bastin G. (1997). Global stabilization of exothermic chemical reactors under input constraints. Automatica, 33(8), 1437-1448.
- [9] Favache A., Dochain D. and Winkin J. (2011). Power-shaping control: writing the system dynamics into the Brayton-Moser form. Syst. & Cont. Let., 60(8), 618-624.
- [10] Hoang H., Couenne F., Jallut C. and Le Gorrec Y. (2011). The Port Hamiltonian approach to modeling and control of Continuous Stirred Tank Reactors. J. Proc. Control, 21(10), 1449-1458.
- [11] Hoang H., Couenne F., Jallut C. and Le Gorrec Y. (2012). Lyapunov-based control of non isothermal continuous stirred tank reactors using irreversible thermodynamics. J. Proc. Control, 22(2), 412-422.
- [12] Alvarez J., Alvarez-Ramírez J., Espinosa-Perez G. and Schaum A. (2011). Energy shaping plus damping injection control for a class of chemical reactors. Chem. Eng. Sci., 66(23), 6280-6286.
- [13] Bruns D.D. and Bailey J.E. (1975). Process operation near an unstable steady state using nonlinear feedback control. Chem. Eng. Sci., 30, 755-762.
- [14] Alvarez-Ramírez J. and Morales A. (2000). PI control of continuously stirred tank reactors: stability and performance. Chem. Eng. Sci., 55(22), 5497-5507.
- [15] Antonelli R. and Astolfi A. (2003). Continuous stirred tank reactors: easy to stabilise? Automatica, 39, 1817-1827.
- [16] Hoang H., Couenne F., Jallut C. and Le Gorrec Y. (2013). Thermodynamics-based stability analysis and its use for nonlinear stabilization of CSTR. Computers & Chemical Engineering, 58(11):156-177.
- [17] Ydstie B.E. and Alonso A.A. (1997). Process systems and passivity via the Clausius-Planck inequality. Syst. & Contr. Let., 30(5):253-264.
- [18] Alonso A.A. and Ydstie B.E. (2001). Stabilization of distributed systems using irreversible thermodynamics. Automatica, 37, 1739-1755.
- [19] Dammers W.R. and Tels M. (1974). Thermodynamic stability and entropy production in adiabatic stirred flow reactors. Chem. Eng. Sci., 29(1):83-90.
- [20] Tarbell J.M. (1977). A thermodynamic Lyapunov function for the near equilibrium CSTR. Chem. Eng. Sci., 32:1471-1476.
- [21] Favache A. and Dochain D. (2009). Thermodynamics and chemical systems stability: The CSTR case study revisited. J. Proc. Control, 19(3):371-379.
- [22] Eberard D., Maschke B. and Van Der Schaft A. (2007). An extension of pseudo-Hamiltonian systems to the thermodynamic space: Towards a geometry of non-equilibrium thermodynamics. Reports on Mathematical Physics, 60(2):175-198.
- [23] Ederer M., Gilles E.D. and Sawodny O. (2011). The Glansdorff-Prigogine stability criterion for biochemical reaction networks. Automatica, 47:1097-1104.
- [24] Georgakis C. (1986). On the use of extensive variables in process dynamics and control. Chem. Eng. Sci., 41(6):1471-1484.
- [25] Ramírez H., Maschke B. and Sbarbaro D. (2013). Irreversible port-Hamiltonian systems: A general formulation of irreversible processes with application to the CSTR. Chem. Eng. Sci., 89:223-234.
- [26] Dörfler F., Johnsen J.K. and Allgöwer F. (2009). An introduction to interconnection and damping

- assignment passivity-based control in process engineering. *J. Proc. Control*, 19, 1413-1426.
- [27] Ramírez H., Sbarbaro D. and Ortega R. (2009). On the control of non-linear processes: An IDA-PBC approach. *J. Proc. Control*, 19, 405-414.
- [28] Hangos K.M., Bokor J. and Szederkényi G. (2001). Hamiltonian view on process systems. *AIChE journal*, 47(8), 1819-1831.
- [29] Du J., Laird C.M. and Ydstie B.E. (2010). The measurement selection of inventory control. Proc. American Control Conference, Marriott Waterfront, Baltimore, MD, USA June 30-July 02.
- [30] Farschman C.A., Viswanath K.P. and Ydstie B.E. (1998). Process systems and inventory control. *AIChE journal*, 44(8), 1841-1857.
- [31] Jillson K.R. and Ydstie B.E. (2007). Process networks with decentralized inventory and flow control. *J. Proc. Control*, 17:399-413.
- [32] Khalil H.K. (2002). *Nonlinear systems*. 2nd edition, Prentice Hall.
- [33] Couenne F., Jallut C., Maschke B., Breedveld P.C. and Tayakout M. (2006). Bond graph modelling for chemical reactors. *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems*, 12(2-3):159-174.
- [34] Grmela Miroslav (2012). Fluctuations in extended mass-action-law dynamics. *Physica D*, 241:976-986.
- [35] Hoang N. Ha, Dochain D. and Hudon N. (2014). A thermodynamic approach towards Lyapunov based control of reaction rate. Proc. 19th IFAC World Congress, Cape Town, South Africa. pp. 9117-9122.
- [36] Hoang N. Ha, Dochain D. and Ydstie B.E. (2014). Partial inventory control of the CSTR via reaction- dependent generalized inventories. Proc. 19th IFAC World Congress, Cape Town, South Africa. pp. 9123- 9128.
- [37] N. Ha Hoang and Denis Dochain (2013). On an evolution criterion of homogeneous multi-component mixtures with chemical transformation. *Syst. & Contr Let.*, 62(2):170-177.
- [38] Hoang N. Ha, Couenne F., Le Gorrec Y., Chen C.L. and Ydstie B.E. (2013). Passivity-based nonlinear control of CSTR via asymptotic observers. *Annual Reviews in Control*, 37(2):278-288.
- [39] Nguyen Thanh Sang and Hoang Ngoc Ha (2014). Optimization and simulation in chemical engineering: Application to the production of Cyclopentenol from Cyclopentadiene. *The VNU Journal of Science*, 30(6S-A):32-43.
- [40] Van Heerden C. (1953). Autothermic processes. *Ind. Eng. Chem.*, 45(6):1242-1247.
- [41] Isidori Alberto. *Nonlinear control systems*. 3rd edition, Springer, 1989.

Using Intensive Variables in Modelling, Dynamics Analysis and Process Control

Hoàng Ngọc Hà

University of Technology, VNU – Ho Chi Minh City

Abstract: Any physical or chemical transformation creates entropy as stated by the second law of thermodynamics. This inherent property is considered as a point of departure in this work, it allows to express the reaction rate as a nonlinear function of the reaction force through the use of intensive variables (e.g. chemical affinities). In this framework, the explicit expression of the reaction rate is derived and described by the (generalized) mass-action-law. Under certain operating conditions, the dynamics of the reaction system can be operated with the multiple steady states behavior. From this, the ideas for the stabilization purpose at a desired set point are slightly discussed by using the Lyapunov stability theory. Given examples illustrate the concepts and developments.

Keywords: Mathematical modeling, reaction rate, chemical affinity, entropy, Lyapunov theory.

Phụ lục A. Các thông số hóa lý và động học của hệ phản ứng [37]:

Hằng số khí lý tưởng R	8,314	J/K/mol
Áp suất p	1E+5	Pa
Nhiệt độ tham chiếu T_{ref}	300	K
Khối lượng bình phản ứng m_{tot}	100	g
Khối lượng mol $M_A = M_B$	50	g/mol
Hệ số trao đổi nhiệt λ	0,94	W/K
Hằng số động học phản ứng k_0	12,637E+9	mol/s
Năng lượng hoạt hoá E_a	60,426E+03	J/mol
Nhiệt dung cấu tử A c_{pA}	45,24	J/K/mol
Nhiệt dung cấu tử B c_{pB}	30	J/K/mol
Enthalpy tham chiếu cấu tử A $h_{A,ref}$	0	J/mol
Enthalpy tham chiếu cấu tử B $h_{B,ref}$	-9560,6	J/mol
Entropy tham chiếu cấu tử A $s_{A,ref}$	50,557	J/K/mol
Entropy tham chiếu cấu tử B $s_{B,ref}$	62,0801	J/K/mol

Phụ lục B. Các thông số vận hành

Lưu lượng mol cấu tử A cung cấp F_{AI}	0,0183	mol/s
Lưu lượng mol cấu tử B cung cấp F_{BI}	0	mol/s
Nhiệt độ vỏ áo T_j	298	K
Nhiệt độ dòng nhập liệu T_I	298	K

Phụ lục C. Các điều kiện ban đầu dùng cho mô phỏng

	IC1	IC2	IC3
N_{A0} (mol)	0,7	1,5	1
N_{B0} (mol)	1,3	0,5	1
T_0 (K)	350	335	300