



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2037A -

ANNO: 2016

A P P U N T I

STUDENTE: Giuffré Esther

MATERIA: Reattori Chimici - Prof Banchemo

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

REATTORI CHIMICI

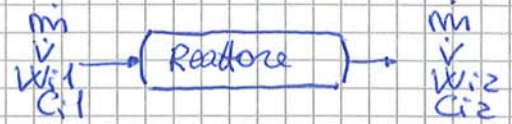
1/3/16

Esame scritto: 2 parti

- Boomerang**
- 2 ore
 - appunti
 - esercizi
 - orologio
 - 5/8

- Specchio**
- 1 ora
 - no appunti
 - domande aperte
 - 3/8

• NOMENCLATURA E RICHIAMI



m = portata massica

V = portata volumica (V_L se liquido, V_G se gas)

w_i = frazione massica = $\frac{\text{massa } i}{\text{volume}}$

C_i = concentrazione molare = $\frac{\text{moli } i}{\text{volume}}$ } $C_i = \frac{w_i}{M_i} \rho$

1, 2 → si riferiscono alle condizioni ingresso/uscita se il reattore è continuo

1, 2 → si riferiscono alle condizioni iniziali/finali se il reattore è discontinuo

R_i = velocità conversione molare = $\frac{\text{moli generate}}{\text{tempo} \times \text{volume}}$ = velocità di reazione

$R_i = f(C_i)$

Essa è > 0 se il componente è generato dal processo (prodotto) ed è < 0 nel caso in cui lo specie si converte in altri componenti (reagente). La velocità di reazione

dipende dallo stato del sistema nel quale si sviluppa il processo; nella maggior parte dei casi, le variabili che maggiormente influenzano la cinetica di un processo chimico sono la temperatura e la composizione.

R_i → velocità conversione molare riferita al volume della fase reattiva

R_i^* → velocità conversione molare riferita al volume del reattore

$$\frac{|R_A|}{v_A} = \frac{|R_B|}{v_B} = \frac{|R_P|}{v_P} = \frac{|R_Q|}{v_Q}$$

● Reazioni omogenee → volume reattore = volume fase reattiva
 quindi $R_i = R_i^*$

Reazioni eterogenee → volume reattore \neq volume fase reattiva

Bilancio di calore

$$IN + GEN = OUT + ACC$$

↓ calore sensibile
↓ entalpia
↓ calore sensibile

$$ACC = GEN + IN$$

$$\hat{C}_p T \left[\frac{KJ}{Kg} \right] = \text{concentrazione di calore sensibile}$$

$$\hat{C}_p = \text{calore specifico massico}$$

$$m \hat{C}_p \frac{dT}{dt} = |RA| (-\Delta\tilde{H}_{rA}) V + Q$$

RA: $\Delta\tilde{H}_{rA}$ → quantità di calore che si genera nell'unità di tempo e di volume

RA è negativo, quindi si mette il valore assoluto; se la reazione è esotermica, $\Delta\tilde{H}_{rA}$ è negativo, quindi metto un meno davanti.

$$\Delta\tilde{H}_{rA} = \frac{\Delta\tilde{H}_r}{\nu_A}$$

$$Q = -UA(T - T_c)$$

temp. fluido refrigerante

coeff. globale di scambio di calore area di scambio

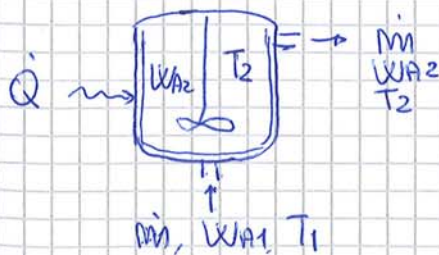
Se $T - T_c < 0 \rightarrow Q > 0$ sto scaldando

Se $T - T_c > 0 \rightarrow Q < 0$ sto refrigerando

U è influenzato dall'agitazione del mezzo di reazione e dal tipo di fluido. Q è la portata termica scambiata tra il sistema (reattore) e l'ambiente.

2) Reattore perfettamente miscelato (CSTR):

La condizione di perfetta miscelazione, ovvero di omogeneità del fluido contenuto nel reattore, implica che la corrente in uscita dal reattore abbia la stessa composizione e le stesse condizioni fisiche presenti all'interno del sistema.



Bilancio di materia:

$$m_1 W_{A1} + M_A R_{A2} V = m_2 W_{A2}$$

cond. interne al sistema che coincidono con l'usato

Se $\rho = \text{cost}$:

$$\rho \hat{C}_p \frac{dT}{dz} = |R_A| (-\Delta \tilde{H}_{rA}) - \frac{U}{z_h} (T - T_c)$$

dove $dQ = -U dA (T - T_c)$ $dA = \frac{S dz}{z_h}$

$z_h = \text{raggio idraulico} = \frac{dV}{dA} = \frac{S dz}{P dz} = \frac{S}{P} = \frac{\text{diametro}}{4}$

È uguale al metro del raggio del tubo cilindrico

• **CONDIZIONI ADIABATICHE:**

Nel caso in cui il sistema è adiabatico ($Q=0$) esiste per tutti i reattori ideali omogenei la stessa relazione tra F_A e T

EX: reattore tubolare o pistone

$$\int_{in}^{out} \frac{dW_A}{dz} = M_A R_A S$$

$$\int_{in}^{out} \hat{C}_p \frac{dT}{dz} = |R_A| (-\Delta \tilde{H}_{rA}) S = -R_A S (-\Delta \tilde{H}_{rA})$$

$$\int_{in}^{out} \hat{C}_p \frac{dT}{dz} = - \frac{M_A}{M_A} \frac{dW_A}{dz} (-\Delta \tilde{H}_{rA})$$

$$\hat{C}_p \int_{T_1}^{T_2} dT = - \frac{(-\Delta \tilde{H}_{rA})}{M_A} \int_{W_{A1}}^{W_{A2}} dW_A$$

$$\Delta T = \frac{(-\Delta \tilde{H}_{rA})}{M_A \hat{C}_p} (W_{A1} - W_{A2})$$

Ricordando che: $F_A = \frac{W_{A1} - W_{A2}}{M_A}$ e $C_{A1} = \frac{W_{A1}}{M_A} P_1$

→ $\Delta T = \Delta T_{ad} \cdot F_A$ dove $\Delta T_{ad} = \frac{C_{A1} (-\Delta \tilde{H}_{rA})}{P_1 \hat{C}_p}$

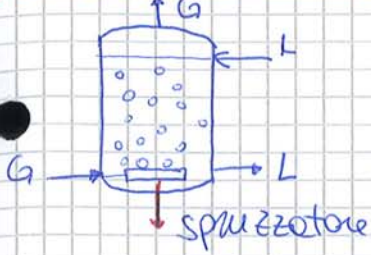
ΔT_{ad} è il massimo innalzamento termico che si ha nel nostro reattore in corrispondenza di una conversione unitaria;

• è l'incremento adiabatico di temperatura ed è un indice della potenzialità termica del processo: dipende dalla natura del processo, dalla densità e dal calore specifico.

La temperatura massima raggiungibile nel reattore è data dalla somma $T_0 + \Delta T_{ad}$ e corrisponde ad una conversione completa dei reagenti ($F = 1$) in assenza di scambio termico con l'ambiente.

★ Ricavare la stessa espressione del ΔT_{ad} anche negli altri tipi di reattore.

3) Colonna a bolle (contorcimente):



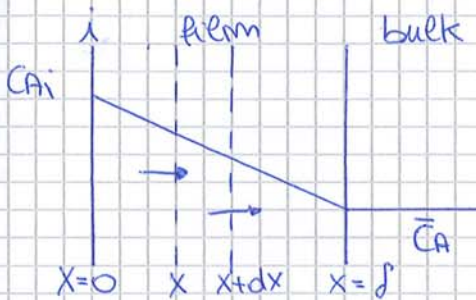
La fase liquida costituisce la fase continua, mentre le bolle di gas sono la fase dispersa. Possono essere ottenuti di agitazione esterne e hanno una cinetica prossima al PFR.

4) Reattore agitato:



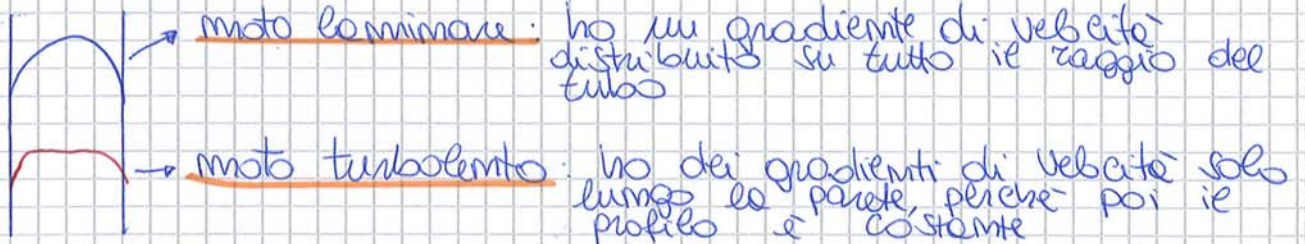
Il gas è sotto forma di bolle; c'è un agitatore che sminuzza le bolle per aumentare l'area di scambio. Il reattore ha una cinetica prossima al CSTR.

• TRASPORTO DI MATERIA SENZA REAZIONE CHIMICA: teoria del film fittizio



Considero ad esempio solo la fase liquida. Il reagente A entra dalla fase gas e si assorbe nella fase liquida. Il liquido è in moto turbolento.

Profilo di velocità:



Totalmente divido il liquido in 2 porzioni: un film stagnante e il bulk in moto turbolento.

Nel film stagnante segue la legge di Fick con spessore δ ; nel bulk (cuore) la turbolenza è talmente elevata che il profilo di concentrazione è piatto ed è perfettamente miscelato. Il sistema è stazionario e lo spessore del film è così piccolo da considerare la geometria del sistema come monodimensionale.

• δ : ciò significa che δ è troppo piccolo e può trascurare il raggio di curvatura.

Posso esprimere J_{Aa} in funzione del coefficiente globale di scambio:

$$\frac{\bar{P}_A}{RT} - \frac{P_{Ai}}{RT} = \frac{1}{k_{Ga}} J_{Aa}$$

$$(C_{Ai} - \bar{C}_A) = \frac{m}{k_{La}} J_{Aa}$$

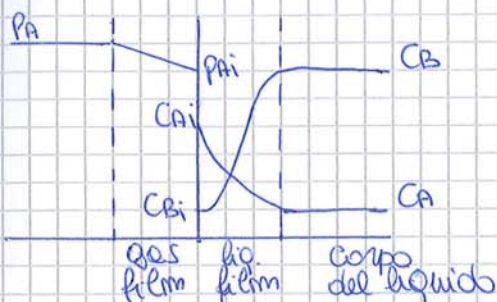
Sommiamo le due forze spingenti:

$$\left(\frac{\bar{P}_A}{RT} - \frac{P_{Ai}}{RT}\right) + (m C_{Ai} - m \bar{C}_A) = J_{Aa} \left(\frac{1}{k_{Ga}} + \frac{m}{k_{La}}\right)$$

$$J_{Aa} = k_o a \left(\frac{\bar{P}_A}{RT} - m \bar{C}_A\right)$$

$$\frac{1}{k_o a} = \frac{1}{k_{Ga}} + \frac{m}{k_{La}}$$

TRASPORTO DI MATERIA CON REAZIONE CHIMICA:
teoria del film fittizio



$R_A = f(C_A, C_B) \rightarrow \left[\frac{\text{portato}}{\text{volume liquido}} \right]$

La reazione può avvenire sia nel film stagnante che nel bulk. Se la reazione che avviene nel film è molto veloce, A si consuma prima di finire nel bulk, se invece è molto lenta, A non reagisce e la reazione avviene prevalentemente nel bulk.

I profili di concentrazione nel film non sono lineari, invece nel bulk sì: il film non è lineare perché non ha reazione chimica.



$J_{Ax} > J_{Ax+dx}$ perché dentro il volume c'è una reazione chimica.

Invece senza reaz.: $J_{Ax} = J_{Ax+dx}$

pendenza negativa: concentrazione rivolta verso l'alto

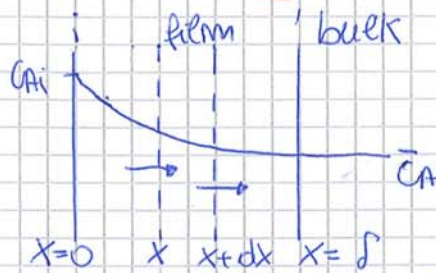
$J_A \propto \frac{dC_A}{dx}$

Non c'è flusso di B che va nel gas perché ipotizzo che B non sia volatile: $\frac{dC_B}{dx} \Big|_{x=0} = 0$

• TRASPORTO DI MATERIA CON REAZIONE CHIMICA:

2/3/16

Chimica del I° ordine



Sistema stazionario:

ACC = 0

IN + GEN = OUT

$J_A|_x \delta + R_A \delta dx = J_A|_{x+dx} \delta$

$R_A = \frac{dJ_A}{dx}$

Adesso sostituisco la legge di Fick:

$R_A = -D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2}$

$R_A = -K C_A$

$\rightarrow D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} - K C_A = 0$

Condizioni al contorno: $\begin{cases} x=0 & C_A = C_{Ai} \\ x=\delta & C_A = \bar{C}_A \end{cases}$

Introducendo le variabili adimensionate:

$\xi = \frac{x}{\delta}$

$y = \frac{C_A}{C_{Ai}}$

$x = \xi \delta$

$dx = \delta d\xi$

$dx^2 = \delta^2 d\xi^2$

$C_A = C_{Ai} y$

$dC_A = C_{Ai} dy$

$d^2 C_A = C_{Ai} d^2 y$

$D_A \frac{C_{Ai}}{\delta^2} \frac{d^2 y}{d\xi^2} - K C_{Ai} y = 0$

$\frac{d^2 y}{d\xi^2} - \frac{K \delta^2}{D_A} y = 0$

ϕ^2

$\phi = \delta \sqrt{\frac{K}{D_A}}$ è il numero di Hatta (costante)

Esso regola l'assorbimento con reazione chimica. È un parametro adimensionale che confronta il trasporto di materia e la cinetica, quindi ci dice se siamo in controllo cinetico o in mass transfer, cioè mi dice quale dei due prevale.

$\phi = \delta \sqrt{\frac{K}{D_A}} = \sqrt{\frac{t_D}{t_r}}$

dove

$t_D = \frac{\delta^2}{D_A}$

$t_r = \frac{1}{K}$

$t_D = \left[\frac{m^2}{m^2/s} \right] = [s]$

$K = [s^{-1}]$

Condizioni al contorno: $\begin{cases} \xi=0 & y=1 \\ \xi=1 & y = \bar{C}_A / C_{Ai} \end{cases}$

$y=1$

$y = \bar{C}_A / C_{Ai}$

Quest'ultima equazione si semplifica se prevale il trasporto di materia o la cinetica, quindi ci saranno due soluzioni o simiotiche:

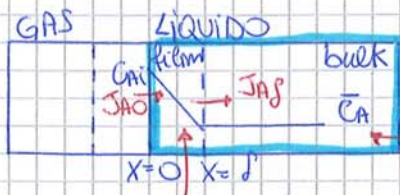
1) **Reazione lenta**: $\phi < 0,3$

Tempo di reazione grande, ϕ piccolo

$\tanh \phi \cong \sinh \phi \cong \phi$ e $\cosh \phi \cong 1$

$J_{A0} = D_A (C_{Ai} - C_A) = k_L (C_{Ai} - \bar{C}_A)$ → come nel caso del trasporto senza reazione

Non c'è reazione nel film e lì il profilo è lineare, invece la reazione non è trascurabile nel bulk.



$k_L = D_A$ $E_A = 1$

non c'è reazione

$J_{A0} a = J_A a = a_0$ che reagisce nel bulk

R_A è riferito al volume del liquido:

$J_{A|x=0} a = J_{A|x=d} a = (-R_A)(E - \delta_a)$

↓ perché R_A è negativo

$(E - \delta_a)$ è il volume in cui A reagisce, che non è tutto il volume del reattore

$(E - \delta_a) = \text{hold-up del bulk} = \frac{\text{Vol. liquido nel bulk}}{\text{Vol. reattore}}$

$\delta_a = \text{hold-up del film} = \frac{\text{Vol. film nel liquido}}{\text{Vol. reattore}}$

$E = \text{hold-up di liquido} = \frac{\text{Vol. reattore}}{\text{Vol. liquido totale}}$

$\text{Volume liquido} = \frac{\text{Vol. film} + \text{Vol. bulk}}{\text{Vol. reattore}}$

$E = \delta_a + \frac{\text{Vol. bulk}}{\text{Vol. reattore}}$

$E - \delta_a = \frac{\text{Vol. bulk}}{\text{Vol. reattore}}$

$(-R_A)(E - \delta_a) = k_L \bar{C}_A (E - \delta_a) = k_L \delta_a \bar{C}_A \left(\frac{E}{\delta_a} - 1 \right) \cdot \frac{k_L}{k_L} =$
 $= k_L a \bar{C}_A \left(\frac{k_L d}{k_L} \right) / (E - 1)$

$k_L = D_A$

$\frac{k_L d}{k_L} = \frac{k_L d^2}{D_A} = \phi^2$

$H_i = \frac{E}{\delta_a}$ è il numero di Hinnerland ($\frac{\text{Vol. di liquido totale}}{\text{Vol. di liquido nel film}}$)

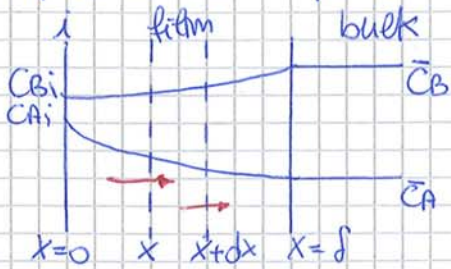
$H_i \gg 1$ nei reattori gas-lig perché il film fittizio ha di solito una spessore molto piccolo

• TRASPORTO DI MATERIA CON REAZIONE CHIMICA :

cinetica del 2° ordine

Adesso ho 2 specie chimiche che reagiscono nel film,

quindi 2 equazioni:



$$R_A = -k C_A C_B$$

$$R_B = -\frac{\nu_B}{\nu_A} k C_A C_B$$

$$\frac{R_A}{\nu_A} = \frac{R_B}{\nu_B}$$

Per A le condizioni al contorno sono uguali a prima, per B no: $\frac{dC_B}{dx} = 0 \rightarrow$ non velocità di B

Non c'è flusso di B che esce perché la derivata del flusso è orizzontale.

$$\begin{cases} D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} + R_A = 0 \\ D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} + R_B = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x=0 \\ x=l \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_A = C_{Ai} \\ C_A = \bar{C}_A \\ \frac{dC_B}{dx} = 0 \\ C_B = \bar{C}_B \end{cases}$$

Introducendo le variabili adimensionate:

$$\xi = \frac{x}{l}$$

$$y = \frac{C_A}{C_{Ai}}$$

$$z = \frac{C_B}{\bar{C}_B}$$

cond. di B nel bulk

$$x = \xi l$$

$$dx = l d\xi$$

$$dx^2 = l^2 d\xi^2$$

$$C_A = C_{Ai} y$$

$$dC_A = C_{Ai} dy$$

$$d^2 C_A = C_{Ai} d^2 y$$

$$C_B = \bar{C}_B z$$

$$dC_B = \bar{C}_B dz$$

$$d^2 C_B = \bar{C}_B d^2 z$$

$$D_A \frac{C_{Ai}}{l^2} \frac{d^2 y}{d\xi^2} - k C_{Ai} y \bar{C}_B z = 0$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} - \underbrace{\frac{k l^2 \bar{C}_B}{D_A}}_{\phi^2} y z = 0$$

$$J = \frac{C_A}{K}$$

$$\phi = l \sqrt{\frac{k \bar{C}_B}{D_A}}$$

è il numero di Hatta: non è costante come prima perché \bar{C}_B può variare lungo ξ .

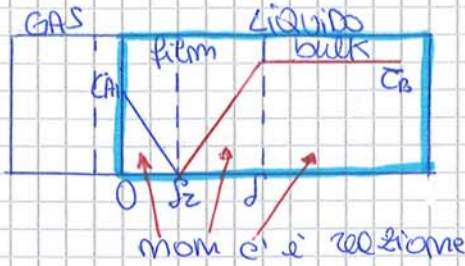
$$D_B \frac{\bar{C}_B}{l^2} \frac{d^2 z}{d\xi^2} - \frac{\nu_B}{\nu_A} k C_{Ai} y \bar{C}_B z = 0$$

$$\frac{d^2 z}{d\xi^2} - \frac{\nu_B}{\nu_A} \frac{k l^2 C_{Ai}}{D_B} y z = 0$$

$$\frac{d^2 z}{d\xi^2} - \frac{\nu_B}{\nu_A} \left(\frac{k l^2 C_{Ai}}{D_B} \cdot \frac{\bar{C}_B}{D_A} \cdot \frac{D_A}{\bar{C}_B} \right) y z = 0$$

CASO LIMITE 2: reazione istantanea $k \rightarrow \infty \rightarrow \phi \rightarrow \infty$

A e B non possono coesistere assieme senza reagire immediatamente: si consumano e formano subito il prodotto.



Tutto reagisce solo in corrispondenza di $z=0$, qui avviene la reazione istantanea dove si incontrano i due reagenti.

$R_A = -k C_A C_B$ se $k \rightarrow \infty$ C_A e C_B devono essere nulli affinché R_A sia un numero reale.

I profili sono lineari perché fuori il $z=0$ non c'è reazione chimica.

$J_A = \frac{D_A}{\delta z} C_{A,i}$

$\frac{J_A}{V_A} = \frac{J_B}{V_B}$

$J_B = \frac{D_B}{\delta - \delta z} \bar{C}_B$

$\frac{D_A}{\delta z V_A} C_{A,i} = \frac{D_B}{(\delta - \delta z) V_B} \bar{C}_B$

$\frac{(\delta - \delta z)}{\delta z} = \frac{V_A D_B \bar{C}_B}{V_B D_A C_{A,i}} = E_A^*$

$\frac{\delta}{\delta z} - 1 = E_A^*$

$\frac{\delta}{\delta z} = E_A^* + 1 = E_{A\infty}$

quindi se $\phi \rightarrow \infty$: $E_A = E_{A\infty} = 1 + E_A^*$

$J_{A,0} = k_L a E_{A\infty} C_{A,i}$

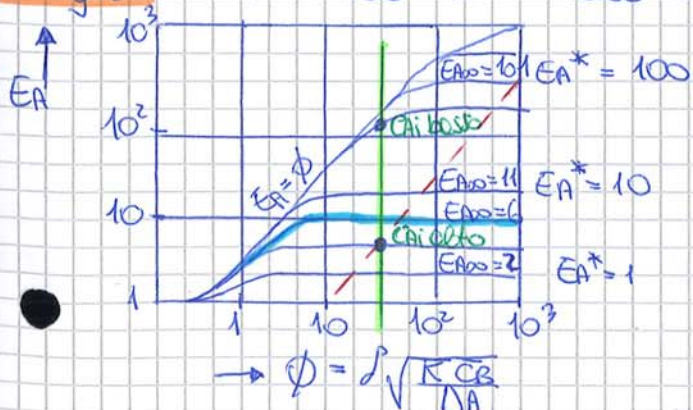
$\phi > 10$, E_A^* , E_A cresce fino ad assumere il valore massimo.

RIEPILOGO: $\phi > 2$ e $\bar{C}_A = 0$

1) Se $2 < \phi < E_A^*$ $\rightarrow E_A = \phi$

2) Se $\phi \rightarrow \infty \rightarrow E_A = E_{A\infty} = E_A^* + 1$

Nei casi intermedi si usa il diagramma di Van Krevelen-Hofjzer: vale solo nel caso di cinetica veloce: $\phi > 2$, $\bar{C}_A = 0$.



$E_A = f(\phi, E_A^*)$

Se ϕ è piccolo, E_A tende ad essere uguale a ϕ (più o l'ordine)

Se ϕ è grande si avvicina al valore asintotico corrispondente

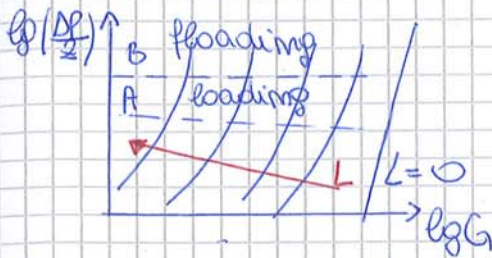
$\phi = f(z)$ $E_A = f(z)$

Entrambi dipendono da \bar{C}_B , quindi dalla posizione nel reattore.

- Aspetti fluidodinamici: controcorrente

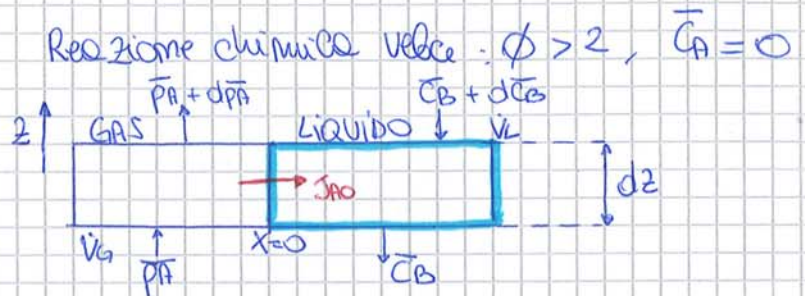
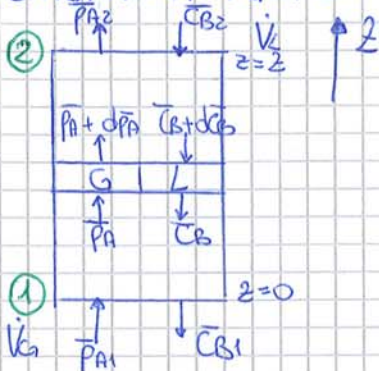
- Maledistribuzione del flusso
- Ingorgamento/allargamento colonne

$$G = \frac{V_G A_G}{S} \quad L = \frac{V_L L_c}{S}$$

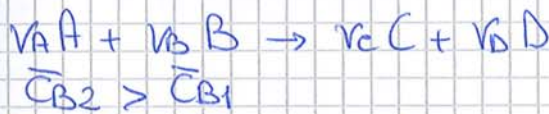


G = velocità massica del gas
L = " " " " liquido

• Dimensionamento:



Reazione chimica veloce: $\phi > 2$, $\bar{C}_A = 0$



$$R_A = -k C_A C_B$$

In fase gas non ho né generazione né accumulo

A) Bilancio al componente A in fase GAS:

$$V_G \frac{P_A}{RT} = V_G \left(\frac{P_A + dP_A}{RT} \right) + J_A|_{x=0} \cdot S dz$$

$$- \frac{dP_A}{RT} V_G = J_A|_{x=0} \cdot S dz$$

B) Relazione tra A e B (bilancio al volume Sdz)

$$V_G \frac{P_A}{RT} + R_A \cdot S dz = V_G \frac{P_A + dP_A}{RT}$$

$$(C_B + dC_B) V_L + R_B \cdot S dz = V_L C_B$$

$$\frac{R_A}{V_A} = \frac{R_B}{V_B}$$

$$\frac{dP_A}{RT} V_G = R_A \cdot S dz$$

$$dC_B V_L = R_B \cdot S dz$$

$$\frac{R_A}{V_A} = \frac{R_B}{V_B}$$

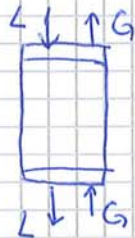
Dividendo entrambi i membri per V_A e V_B e uguagliando:

$$\frac{dP_A}{RT} V_G = - \frac{V_A}{V_B} V_L dC_B$$

• **LABORATORIO: COBMMO in Controcorrente**

15/3/16

Si devono tener presenti delle considerazioni di tipo fluidodinamico che vivinciamo ad esempio la scelta del diametro. Stiamo parlando di una colonna in controcorrente:



È la più diffusa in ambito industriale, anche se presenta problemi fluidodinamici che quella in co-currente non ha.

I problemi fluidodinamici a cui andiamo incontro sono:
 - mal distribuzione del flusso: il liquido scende dall'alto, colando sul riempimento intere e si distribuisce lungo il diametro della colonna. Se la colonna è troppo lunga, accade che il liquido tende ad accumularsi per esempio in prossimità delle pareti, quindi non abbiamo più una bagnatura uniforme del riempimento, ma avremo zone bagnate e zone asciutte. Il gas passa dal basso e se ci sono zone asciutte si perde l'efficienza di contatto perché lì il liquido e il gas non entrano in contatto: allora si mettono dei ridistributori di flusso, che raccolgono il liquido e lo ridistribuiscono uniformemente lungo tutta la sezione.

• - ingorgamento o allargamento della colonna:



G = velocità massica del gas

$$G = \frac{V_G \rho_G}{S \text{ (sez. di passaggio)}}$$

L = velocità massica del liquido

$$L = \frac{V_L \rho_L}{S}$$

Consideriamo la linea dove $L = 0$, cioè inviamo solo il gas dal basso e abbiamo un andamento lineare; la pendenza dovrebbe essere circa 2 perché Δp sono circa proporzionali

• al quadrato delle velocità:

$$\Delta p \propto v^2$$

$$\Delta p \propto G^2$$

ESERCITAZIONE 1

Dell'anidride carbonica (A) viene assorbita a 15 bar in una soluzione 1 Ndi NaOH (B) in una colonna impaccata in controcorrente. La reazione ha cinetica $R_A = -k_2 C_A C_B$ (con $\nu_A = 1$ e $\nu_B = 2$). Le frazioni molari di CO_2 nella fase gassosa sono pari all'1% in ingresso e allo $5 \cdot 10^{-3}\%$ in uscita.

Valutare l'altezza della colonna facendo le seguenti ipotesi semplificative:

- 1) flusso del liquido e del gas a pistone;
- 2) resistenza in fase gas trascurabile;
- 3) area effettiva di scambio pari a $0.5\alpha_v$ secca del riempimento.

Nota: si risolve il problema nel caso di cinetica veloce e reazione di pseudoprim'ordine verificando la sussistenza delle opportune ipotesi.

Dati

$P = 15 \text{ bar}$ $T = 20^\circ\text{C}$

diametro della colonna: 0.52 m

α_v : area volumica del riempimento (Raschig Rings 1"): $220 \text{ m}^2/\text{m}^3$

area volumica effettiva della superficie di scambio: $110 \text{ m}^2/\text{m}^3$

portata di gas alimentata: $50000 \text{ Nm}^3/\text{d}$ (NTP, 1 bar, 0°C)

portata di liquido alimentata: $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$

$k_G = 15.7 \text{ mm/s}$

$k_L = 0.37 \text{ mm/s}$

$k_2 = 5700 \text{ m}^3/\text{kmol/s}$

$D_A = D_B = 1.77 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

$$C_{Ai} = \frac{K \cdot p_{Ai}}{RT} \quad \text{con } K = 1/m = 0.535$$

$$\phi_1 : \bar{C}_B = \bar{C}_{B1}$$

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{k_c \bar{C}_{B1} D_A}{k_L}} = \sqrt{\frac{5700 \text{ m}^2/\text{kmol} \cdot s \cdot 269 \text{ mol}/\text{m}^3 \cdot 1,77 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2}{0,37 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}}} = 4,45$$

$J = \frac{D_A}{k_L}$

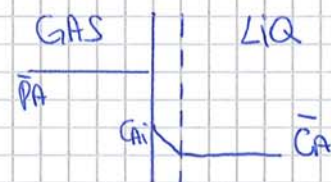
$$\phi_2 : \bar{C}_B = \bar{C}_{B2}$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{k_c \bar{C}_{B2} D_A}{k_L}} = \sqrt{\frac{5700 \cdot 1000 \cdot 10^{-3} \cdot 1,77 \cdot 10^{-9}}{0,37 \cdot 10^{-3}}} = 8,58$$

→ $\phi < \phi_1 = 4,45 > 2$ $\phi < \phi_2 = 8,58 > 2$ Ok! cinetico veloce

$$m C_{Ai} = \frac{P_{Ai}}{RT}$$

$$C_{Ai} = \frac{k P_{Ai}}{RT}$$



$$\bar{C}_{A1} = \frac{k P_{A1}}{RT} = \frac{0,535 \cdot 15000 \text{ Pa}}{8,314 \cdot 293} = 3,29 \text{ mol}/\text{m}^3$$

$$\bar{C}_{A2} = \frac{k P_{A2}}{RT} = \frac{0,535 \cdot 75 \text{ Pa}}{8,314 \cdot 293} = 0,0164 \text{ mol}/\text{m}^3$$

$$E_{A1}^* = \frac{V_A D_B \bar{C}_{B1}}{V_B D_A \bar{C}_{A1}} = \frac{1 \cdot 269}{2 \cdot 3,29} = 41$$

$$E_{A2}^* = \frac{V_A D_B \bar{C}_{B2}}{V_B D_A \bar{C}_{A2}} = \frac{1 \cdot 1000}{2 \cdot 0,0164} = 30487$$

$2 < \phi_1 < E_{A1}^*$
 $2 < \phi_2 < E_{A2}^*$ Ok!

$$J_A|_{x=0} = k_0 Q \frac{\bar{P}_A}{RT}$$

$$\frac{1}{k_0 Q} = \frac{L}{k_0 Q} + \frac{m}{k_L Q E_A}$$

$$k_0 Q = \frac{k_0 E_A}{m}$$

$$k_0 Q = k_L Q k E_A$$

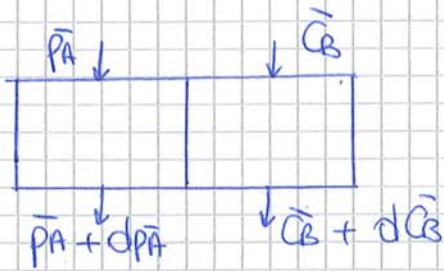
$$-\frac{dP_A}{RT} V_G = J_A|_{x=0} Q dz$$

$$-\frac{dP_A}{RT} V_G = k_L Q k E_A \frac{\bar{P}_A}{RT} Q dz$$

$$z = -\frac{V_G}{S k_0 Q k} \int_{P_{A1}}^{P_{A2}} \frac{dP_A}{P_A E_A}$$

$$E_A = \phi = f(\bar{C}_B) = f(\bar{P}_A)$$

• EQUICORRENTE :



$$\left\{ \begin{aligned} \cancel{V_G} \frac{\bar{P}_A}{RT} + R_A \epsilon S dz &= \cancel{V_G} \frac{(\bar{P}_A + d\bar{P}_A)}{RT} \\ \cancel{V_L} \bar{C}_B + R_B \epsilon S dz &= \cancel{V_L} (\bar{C}_B + d\bar{C}_B) \\ \frac{R_A}{V_A} &= \frac{R_B}{V_B} \rightarrow R_B = \frac{R_A V_B}{V_A} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\bar{P}_A}{RT} V_G &= R_A \epsilon S dz \\ V_L d\bar{C}_B &= \frac{R_A V_B}{V_A} \epsilon S dz \end{aligned} \right.$$

$$\frac{d\bar{P}_A}{RT} V_G = V_L d\bar{C}_B \frac{V_A}{V_B}$$

- ADSORBIMENTO: Il modello di Langmuir

d'adsorbimento di un fluido su una superficie solida può essere fisico o chimico: nel 1° caso responsabili dell'adsorbimento sono le forze di Van der Waals, nel 2° caso invece si ha la formazione di veri legami chimici covalenti, si ha un strato di molecole adsorbite ed entalpie in gioco abbastanza alte e confrontabili con le entalpie di reazione.

Ipotesi su cui si basa il modello di Langmuir adsorb. chimico:

- uniformità energetica dei siti attivi, quindi la superficie catalitica è ideale e tutti i siti attivi presentano la stessa entalpia di adsorbimento, quindi non ci sono dei siti dove è più facile adsorbire le molecole rispetto ad altri.
- strato adsorbito monomolecolare
- interazioni trascurabili tra molecole adsorbite: alcuni siti attivi sono più occupati da molecole, ma questo non influenza la velocità di adsorbimento delle altre molecole sui siti ancora liberi
- reversibilità e validità della legge di azione di massa: il fenomeno di adsorbimento e desorbimento viene trattato come una qualsiasi reazione chimica reversibile, dove scriviamo una velocità diretta e una inversa, la velocità diretta è proporzionale alle concentrazioni dei reagenti e quella inversa a quella dei prodotti.

Il modello di Langmuir prevede varie situazioni di adsorbimento:

A) Adsorbimento di un singolo componente A su un sito attivo L:



$$R_1 = k_1 C_A C_L$$

$$k_1 = k_{100} e^{-E_1/RT}$$

reaz. diretta (adsorbimento)

$$R_2 = k_2 C_{AL}$$

$$k_2 = k_{200} e^{-E_2/RT}$$

reaz. inversa

$$C_T = C_L + C_{AL}$$

C_T → conc. totale dei siti attivi sulla superf. adsorbente (costante)

C_L → conc. di siti attivi liberi

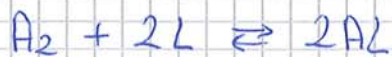
C_{AL} → conc. dei siti occupati (legati alle molecole di A)

In condizioni di equilibrio le due velocità sono uguali:

$$R_1 = R_2 \quad R_A = 0$$

$$k_2 C_{AL} = k_1 C_A C_L$$

$$\left\{ \begin{aligned} K_A &= \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{AL}}{C_A C_L} \rightarrow \text{costante di equilibrio termodinamica} \\ C_T &= C_{AL} + C_L \end{aligned} \right.$$



$$\left\{ \begin{aligned} K_A &= \frac{C_{AL}^2}{C_{A_2} C_L^2} \\ C_T &= C_L + C_{AL} \end{aligned} \right.$$

$$C_{AL} = \sqrt{K_A C_{A_2}} C_L$$

$$C_T = C_L (1 + \sqrt{K_A C_{A_2}})$$

$$C_L = \frac{C_T}{1 + \sqrt{K_A C_{A_2}}}$$

$$C_{AL} = \frac{C_T \sqrt{K_A C_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_A C_{A_2}}}$$

$$\theta = \frac{\sqrt{K_A C_{A_2}}}{1 + \sqrt{K_A C_{A_2}}}$$

• ESPRESSIONI CINETICHE PER REAZIONI CATALITICHE ETEROGENEE: modelli di Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

Esistono due approcci:

1) Esempio di approccio non semplificato:



$$k_i = C_T k_i^*$$

PROCEDURA:

- Analisi del meccanismo di reazione ed elaborazione di espressioni cinetiche elementari: la mia reazione si può vedere come il risultato di una serie di steps cinetici più semplici;
- Combinazione delle espressioni in base all'ipotesi di stechiometria del sistema = non c'è accumulo di reagenti e prodotti, quindi le espressioni cinetiche di ciascuno step sono tutti uguali. I 3 steps elementari sono:

1) chemiadsorbimento del reagente A sui siti attivi:



$$R_{ad} = -k_1^* C_A C_L + k_2^* C_{AL} = -k_1^* (C_A C_L - C_{AL} \frac{k_2^*}{k_1^*}) = -k_1^* (C_A C_L - \frac{C_{AL}}{K_A})$$

$$K_A = \frac{k_1^*}{k_2^*} = \frac{C_{AL}}{C_A C_L}$$

2) reazione superficiale con formazione del prodotto adsorbito:



$$R_{se} = -k_3^* (C_{AL} - \frac{C_{PL}}{K_{SR}})$$

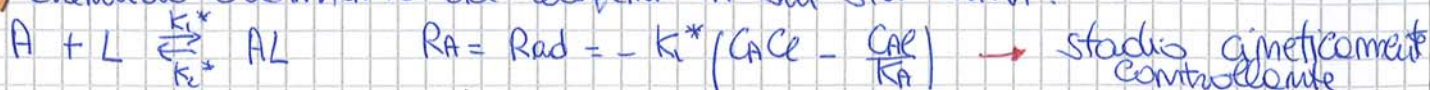
$$K_{SR} = \frac{k_3^*}{k_2^*} = \frac{C_{PL}}{C_{AL}}$$

3) desorbimento del prodotto P:

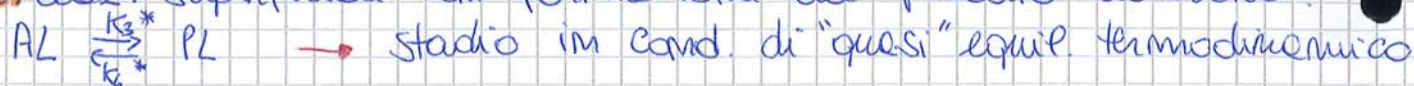


R_d è scritto mettendo in evidenza l'adsorbimento:

1) Chemiadsorbimento del reagente A sui siti attivi:



2) reaz. superficiale con formazione del prodotto adsorbito:



3) desorbimento del prodotto P:



$$\rightarrow \begin{cases} R_A = -k_1^* \left(C_A C_L - \frac{C_{AL}}{K_A} \right) = R_{ad} \\ K_{SR} = \frac{C_{PL}}{C_{AL}} \\ K_P = \frac{C_{PL}}{C_P \cdot C_L} \\ C_T = C_L + C_{AL} + C_{PL} \end{cases}$$

Adesso $k_3^* \rightarrow \infty$ e $k_5^* \rightarrow \infty$

$$R_{SR} = -k_3^* \left(C_{AL} - \frac{C_{PL}}{K_{SR}} \right) = R_A$$

deve essere 0 $\rightarrow \infty \cdot 0 =$ forma indeterminata che dà un numero

Ma se la parentesi è uguale a 0 vuol dire che la reazione 2 è così veloce che ha raggiunto l'equil. termodinamico, così come la reaz. 3.

Continuo comunque ad avere: $R_A = R_{ad} = R_{SR} = R_d$

Come si ricava l'espressione cinetica del sistema precedente:

$$C_{AL} = \frac{C_{PL}}{K_{SR}} = \frac{K_P}{K_{SR}} C_P C_L = \frac{K_A}{K} C_P C_L$$

$$C_{PL} = K_P C_P C_L$$

$$C_T = C_L + C_P C_L \frac{K_A}{K} + K_P C_P C_L = C_L \left(1 + \frac{K_A}{K} C_P + K_P C_P \right)$$

$$C_L = \frac{C_T}{1 + \frac{K_A}{K} C_P + K_P C_P}$$

$$R_A = -k_1^* \left(C_A C_L - \frac{C_{AL}}{K_A} \right) = -k_1^* \left[\frac{C_A C_T}{1 + \frac{K_A}{K} C_P + K_P C_P} - \frac{\frac{K_A}{K} C_P C_T}{1 + \frac{K_A}{K} C_P + K_P C_P} \right]$$

$$R_A = \frac{-k_1^* C_T \left(C_A - \frac{C_P}{K} \right)}{1 + \frac{K_A}{K} C_P + K_P C_P} \rightarrow \text{adsorbimento di A cineticamente controllante}$$

2a) Reazione superficiale controllante:

l'adsorbimento di A è in cond. di equilibrio, quindi abbiamo il seguente sistema:

$k_i c_i$, al denominatore all'interno del gruppo di adsorbimento, quindi aggiungendo questo termine, RA diminuisce perché aumenta il denominatore.

Fattore Cinetico (k = costante cinetica dello stadio controllante)

Stadio controllante	$A \rightleftharpoons P$	$A \rightleftharpoons P + S$	$A + B \rightleftharpoons P$	$A + B \rightleftharpoons P + S$
Adsorbimento di A	k	k	k	k
Reazione superficiale	$k K_A$	$k K_A$	$k K_A K_B$	$k K_A K_B$
Desorbimento di P	$k K$	$k K$	$k K$	$k K$

Forza Motrice

Stadio controllante	$A \rightleftharpoons P$	$A \rightleftharpoons P + S$	$A + B \rightleftharpoons P$	$A + B \rightleftharpoons P + S$
Adsorbimento di A	$C_A - \frac{C_P}{K}$	$C_A - \frac{C_P C_S}{K}$	$C_A - \frac{C_P}{K C_B}$	$C_A - \frac{C_P C_S}{K C_B}$
Reazione superficiale	$C_A - \frac{C_P}{K}$	$C_A - \frac{C_P C_S}{K}$	$C_A C_B - \frac{C_P}{K}$	$C_A C_B - \frac{C_P C_S}{K}$
Desorbimento di P	$C_A - \frac{C_P}{K}$	$\frac{C_A}{C_S} - \frac{C_P}{K}$	$C_A C_B - \frac{C_P}{K}$	$\frac{C_A C_B}{C_S} - \frac{C_P}{K}$

Esponeente del Gruppo di Adsorbimento

Stadio controllante	$A \rightleftharpoons P$	$A \rightleftharpoons P + S$	$A + B \rightleftharpoons P$	$A + B \rightleftharpoons P + S$
Adsorbimento di A	1	1	1	1
Reazione superficiale	1	2	2	2
Desorbimento di P	1	1	1	1
Adsorbimento di A con frammentazione	2	2	2	2
Reaz. superficiale con frammentazione di A	2	2	3	3

Gruppo di Adsorbimento

Stadio controllante	$A \rightleftharpoons P$	$A \rightleftharpoons P + S$
	Adsorbimento di A	$1 + \frac{K_A C_P}{K} + K_P C_P$
Reazione superficiale	$1 + K_A C_A + K_P C_P$	$1 + K_A C_A + K_P C_P + K_S C_S$
Desorbimento di P	$1 + K_A C_A + K K_P C_A$	$1 + K_A C_A + K K_P \frac{C_A}{C_S} + K_S C_S$
Adsorbimento di A con frammentazione	$1 + \sqrt{\frac{K_A C_P}{K}} + K_P C_P$	$1 + \sqrt{\frac{K_A C_P C_S}{K}} + K_P C_P + K_S C_S$
Reazione superficiale (A si frammenta)	$1 + \sqrt{K_A C_A} + K_P C_P$	$1 + \sqrt{K_A C_A} + K_P C_P + K_S C_S$
Desorbimento di P (A si frammenta)	$1 + \sqrt{K_A C_A} + K K_P C_A$	$1 + \sqrt{K_A C_A} + K K_P \frac{C_A}{C_S} + K_S C_S$
	$A + B \rightleftharpoons P$	$A + B \rightleftharpoons P + S$
	Adsorbimento di A	$1 + \frac{K_A C_P}{K C_B} + K_B C_B + K_P C_P$
Reazione superficiale	$1 + K_A C_A + K_B C_B + K_P C_P$	$1 + K_A C_A + K_B C_B + K_P C_P + K_S C_S$
Desorbimento di P	$1 + K_A C_A + K_B C_B + K K_P C_A C_B$	$1 + K_A C_A + K_B C_B + K K_P \frac{C_A C_B}{C_S} + K_S C_S$
Adsorbimento di A con frammentazione	$1 + \sqrt{\frac{K_A C_P}{K C_B}} + K_B C_B + K_P C_P$	$1 + \sqrt{\frac{K_A C_P C_S}{K C_B}} + K_B C_B + K_P C_P + K_S C_S$
Reazione superficiale (A si frammenta)	$1 + \sqrt{K_A C_A} + K_B C_B + K_P C_P$	$1 + \sqrt{K_A C_A} + K_B C_B + K_P C_P + K_S C_S$
Desorbimento di P (A si frammenta)	$1 + \sqrt{K_A C_A} + K_B C_B + K K_P C_S C_B$	$1 + \sqrt{K_A C_A} + K_B C_B + K K_P \frac{C_A C_B}{C_S} + K_S C_S$

La forza motrice si semplifica:

$$R_A = - \frac{k_3 C_A C_B K_A}{1 + K_A C_A + K_P C_P}$$

2) $C_B \gg C_A$: $C_B \approx$ costante, B reagisce, ma se ne ho un eccesso, la quantità di B che reagisce diventa irrilevante rispetto a quella che rimane; allora inglobiamo C_B nella costante cinetica:

$$R_A = - \frac{k K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_P C_P} \quad k = k_3 C_B$$

3) il prodotto di reazione non si adsorbe sul solido catalitico, quindi siamo nel caso in cui i prodotti sono adsorbiti debolmente \rightarrow K_P molto piccolo

$$R_A = - \frac{k K_A C_A}{1 + K_A C_A}$$

• Formula generalizzata, modelli Eley-Rideal:

$$R_A = - \frac{F_C \cdot F_M}{G_A}$$

$\alpha_P = 1$ sempre

Schema di reazione $A + B \rightleftharpoons P$ (B non adsorbito)

Stadio controllante	Fattore Cinetico (s)	Forza Motrice	Gruppo di Adsorbimento
Adsorbimento di A	k	$C_A - \frac{C_P}{K C_B}$	$1 + K_A \frac{C_P}{K C_B} + K_P C_P$
Reazione superficiale	$k K_A$	$C_A C_B - \frac{C_P}{K}$	$1 + K_A C_A + K_P C_P$
Desorbimento di P	$k K_P$	$K C_A C_B - C_P$	$1 + K_A C_A + K_P K C_A C_B$

(s) k = costante cinetica dello stadio controllante

- SCELTA DEL MODELLO CINETICO E VALUTAZIONE DEI PARAMETRI:



$$R_A = f(\underbrace{T, C_A, C_B, C_P, C_S}_{\text{variabili}}, \underbrace{k, K_A, K_B, K_P, K_S}_{\text{parametri}})$$

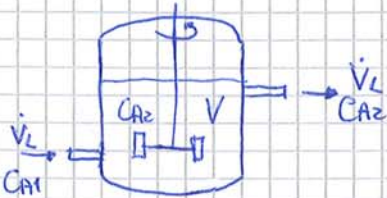
Si opera in condizioni isoterme, perché ogni k è funzione della temperatura.

Reattore batch / Reattore CSTR / Reattore tubolare \rightarrow reazioni catalitiche in fase liquida / reazioni catalitiche in fase gas

• Metodo integrale:

Utilizzo dei reattori integrali (batch o tubolare o pistone) che permettono di misurare grandezze integrali (concentrazione o

Basso anche usare il reattore differenziale: CSTR



$$V_L C_{A1} + R_A V = V_L C_{A2}$$

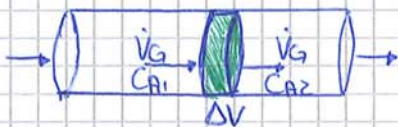
$$R_A = - \frac{C_{A1} V_L V_L}{V}$$

Ho direttamente R_A al variare delle concentrazioni; questo reattore si utilizza con sistemi liquidi, ad esempio un catalizzatore sospeso e la fase fluida liquida

• Come faccio ad avere dei dati differenziali per un p_{er} ? È possibile usare il reattore tubolare in modalità differenziale:

- si utilizza solo un segmento del reattore: va bene per reazioni catalitiche e letto fisso.

Prendo il reattore e metto dentro il catalizzatore che occupa una fetta, tutto il resto è riempito da un solido inerte (vetro): quindi tratto il reattore come se fosse un CSTR perché il dV è così piccolo che la differenza tra C_{A1} e C_{A2} è molto piccola e assumo $C_{A2} = \text{cost}$ in questo volumetto dV :

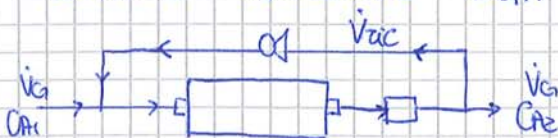


$$V_G C_{A1} + R_A \Delta V = V_G C_{A2}$$

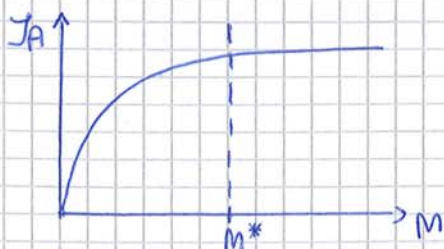
$$R_A = - \frac{(C_{A1} - C_{A2}) V_G}{\Delta V}$$

Questo metodo necessita di un sistema di analisi molto accurato perché può involvere ad errori analitici; in alternativa si può utilizzare:

- reattore tubolare con ricircolo:

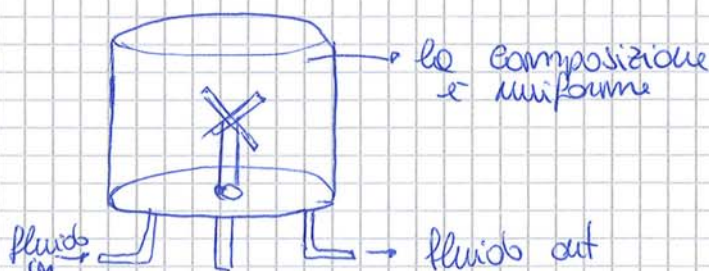
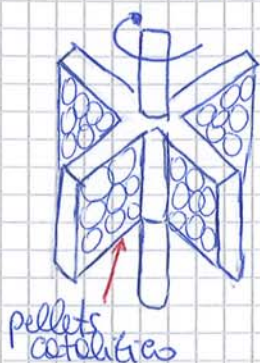


Per poter operare in modalità differenziale opero con una portata di ricircolo molto grande: se $V_{ric} \gg V_G$, la concentrazione C_A all'interno del reattore varia poco quindi è come se fosse un CSTR; nello stesso tempo però C_{A1} e C_{A2} sono molto diverse.

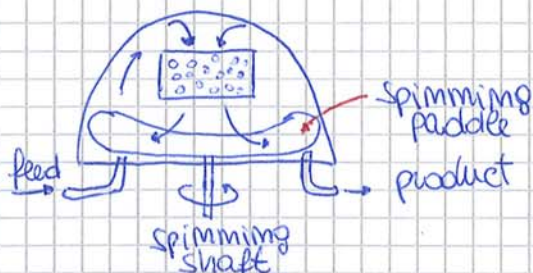


Aumentando il n° di giri, aumentate il mass transfer e quindi JA, convertito di più; finché non arrivo ad un asintoto, ciò significa che da un

certo m^* , per quanto aumenti m , la mia conversione non aumenta più. vuol dire che $k_0 = k$ cinetica e il mass transfer è talmente veloce che è controllante la reazione chimica intrinseca: ho trovato così il m^* di giri minimo a cui devo operare.



- reattore Bertz :



si mette un cestello contenente un catalizzatore e in prossimità del cestello si pone un agitatore che imbuie ad alte velocità il fluido sulle particelle.

Cinetica intrinseca: la reazione non è influenzata dal mass transfer.

• Adesso vediamo come cercare i parametri cinetici e scegliere il modello giusto, avendo i dati sperimentali:

A) Regressione lineare: (metodo differenziale)

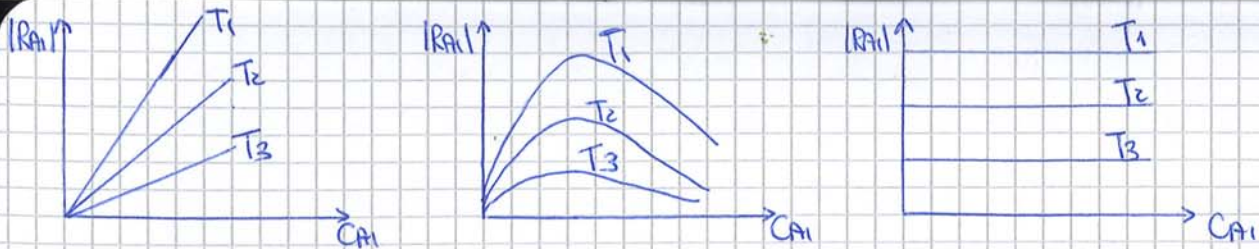


$$|R_A| = \frac{k_A k_3 (C_A - C_P/k)}{1 + K_A C_A + K_P C_P}$$

Modifico la mia espressione cinetica e linearizzo:

$$1 + K_A C_A + K_P C_P = \frac{k_A k_3 (C_A - C_P/k)}{|R_A|}$$

$$\frac{1}{K_A k_3} + \frac{1}{k_3} C_A + \frac{K_P}{K_A k_3} C_P = \frac{(C_A - C_P/k)}{|R_A|}$$



Sono per ciascun grafico 3 isoterme: metto i miei dati sperimentali su questo diagramma e vedo quale dei 3 interprete il mio risultato. Trovato il modello giusto, posso ricavare la costante alle 3 temperature.

• Montaggio di questo metodo: faccio una prima campagna di misure a velocità iniziali che mi permettano di scegliere il modello cinetico giusto; dopo faccio una seconda campagna al variare di C_p e C_s per valutare il valore dei parametri θ_B del modello che mi interessa.

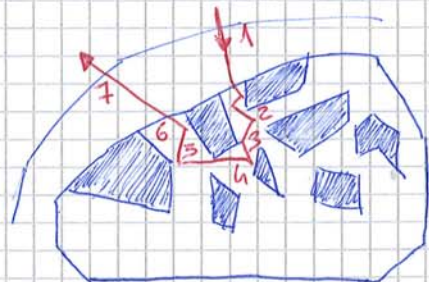
- Una variante di questo metodo è eseguire delle misure di RA, non con $C_p = C_s = 0$, ma con C_p e C_s costanti (o una o entrambe): il risultato è analogo, perché tornando alle equaz. semplificate, non elimino C_p e C_s , ma semplifico lo stesso RA.

16/3/16

REAZIONI ETEROGENEE IN CATALIZZATORI POROSI: DIFFUSIONE E REAZIONE IN UNA PARTICELLA CATALITICA

Abbiamo concluso il discorso sulle cinetiche eterogenee, sapendo calcolare l'espressione della cinetica intrinseca: adesso esse deve sottoporsi ai fenomeni di trasporto.

- 1- diffusione esterna dei reagenti
- 2- diffusione dei reagenti nei pori
- 3- adsorbimento dei reagenti
- 4- reazione superficiale
- 5- desorbimento dei prodotti
- 6- diffusione dei prodotti nei pori
- 7- diffusione esterna dei prodotti



$D =$ coeff. di diffusione di A nel fluido

$$J_A = -D \frac{dC_A}{dz}$$

Immagino che A diffonda omogeneamente lungo il raggio delle mio sfere fluide con un coeff. D , però devo tener conto che queste sia eterogenee; quindi vedo a correggere la diffusività di A nel fluido tenendo conto dell'eterogeneità. Anche la porosità lo ritorna nel coeff. D_e :

$$J_A = -D_e \frac{dC_A}{dz}$$

$D_e \cdot \epsilon_i < D$ perché $\epsilon_i < 1$ (perché in realtà A non diffonde in ogni punto delle nostre sfere).

$\tau =$ tortuosità \rightarrow è un coeff. maggiore di 1 che tiene conto del fatto che i pori non sono radiali:



$$D_e = D \cdot \epsilon_i$$

sfera ideale con pori radiali: $\tau = 1$



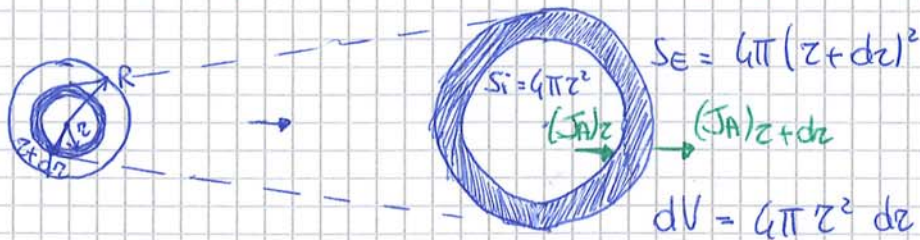
$$D_e = \frac{D \cdot \epsilon_i}{\tau}$$

il percorso che compie è maggiore del raggio quindi il tempo è più lungo

$$D_e < D$$

τ rappresenta quindi la lunghezza media di un poro riferita al raggio (adimensionata)

- Equaz. di bilancio di materia della particella isoterma:



$$(J_A \cdot S)_z + R_A dV = (J_A S)_{z+dz}$$

$$(J_A \cdot 4\pi z^2)_z + R_A 4\pi z^2 dz = (J_A 4\pi z^2)_{z+dz}$$

$$R_A \cdot z^2 = \frac{(J_A \cdot z^2)_{z+dz} - (J_A \cdot z^2)_z}{dz} = \frac{d(J_A \cdot z^2)}{dz}$$

$$\frac{1}{z^2} \frac{d(J_A \cdot z^2)}{dz} - R_A = 0$$

$$J_A = -D_e \frac{dC_A}{dz} \quad R_A = -k' C_A$$

$$-\frac{D_e}{z^2} \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{dC_A}{dz} \right) + k' C_A = 0$$

$$\begin{aligned}
 - \frac{1}{\psi^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} (\xi f' - f) + \frac{f}{\xi} &= 0 \\
 - \frac{1}{\psi^2} \frac{1}{\xi^2} (f' + \xi f'' - f') + \frac{f}{\xi} &= 0 \\
 - \frac{1}{\psi^2} \frac{f''}{\xi} + \frac{f}{\xi} &= 0 \\
 \frac{d^2 f}{d\xi^2} - \psi^2 f &= 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{cases} \xi = 1 & f = 1 \\ \xi = 0 & f = 0 \end{cases}$$

Sfruttando le condizioni al contorno, trovo k_1 e k_2 :

$$f(1) = k_1 \sinh(\psi \cdot 1) + k_2 \cosh(\psi \cdot 1)$$

$$f(0) = k_1 \sinh(0) + k_2 \cosh(0)$$

$$\begin{aligned}
 0 &= 0 + k_2 \rightarrow k_2 = 0 \\
 1 &= 0 + k_1 \sinh \psi \rightarrow k_1 = \frac{1}{\sinh \psi}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow f(\xi) = k_1 \sinh(\psi \cdot \xi) = \frac{\sinh(\psi \xi)}{\sinh \psi} \rightarrow \text{soluzione}$$

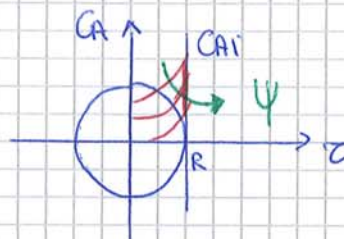
$$y = \frac{f}{\xi} \quad f = y \cdot \xi$$

$$\xi = \frac{z}{R} \quad y = \frac{CA}{CA_i}$$

$$y \xi = \frac{\sinh(\psi \xi)}{\sinh \psi}$$

$$\frac{CA}{CA_i} \cdot \frac{z}{R} = \frac{\sinh(\psi \xi)}{\sinh \psi}$$

$$\frac{CA}{CA_i} = \frac{R \sinh(\psi \cdot \frac{z}{R})}{z \sinh \psi}$$



Al crescere di ψ il profilo tende ad appiattirsi e si consuma prima di raggiungere il centro della particella perché la reazione è veloce.

- Adesso introduciamo un parametro:

η = fattore di efficienza o effectiveness factor

$\eta = \frac{\text{la quantità di A che reagisce nella particella}}{\text{la quantità di A che reagirebbe se } CA = CA_i \text{ per ogni } z, < 1}$
 cioè se avessi un profilo piatto

$E' < 1$ perché in realtà la conc. all'interno della particella diminuisce

$$\eta = \frac{RA_{\text{effettivo}}}{RA_i} = \frac{\int_0^R RA(z) 4\pi z^2 dz}{RA_i \cdot V_p}$$

$$RA = -k' CA$$

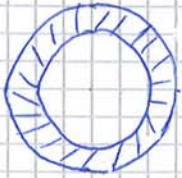
$$RA_i = -k' CA_i$$

$$\int_0^R \frac{RA(z) 4\pi z^2 dz}{V_p} = \langle RA \rangle$$

$$\langle RA \rangle = RA_{\text{effettivo medio}} \left[\frac{\text{moli A}}{z \cdot \text{kg}} \right] = \eta \cdot RA_i$$

Se conosco η , posso esprimere $\langle RA \rangle$ in funzione di questo η e delle cinetiche riferite all'interfaccia, non ho bisogno di conoscere il profilo interno.

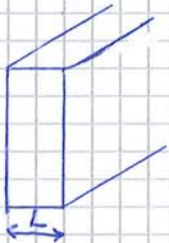
ad esempio con una sfera porosa di allumina piena di un catalizzatore di palladio, che ha un cuore catalitico pieno di palladio che non viene sfruttato, allora ho una spesa non trascurabile. Una soluzione adottata è quella di usare i catalizzatori EGG-SHELL:



Deposito il catalizzatore nello strato esterno del gascio sottile, dove si consuma A. Il cuore delle particelle non viene attivato, tanto A non ci arriva.

In questo modo posso operare con particelle grandi e contenere le perdite di carico del reattore, inoltre non ho speso catalizzatore.

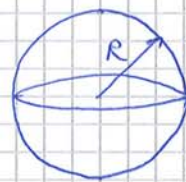
- Altre geometrie: simetriche del 1° ordine



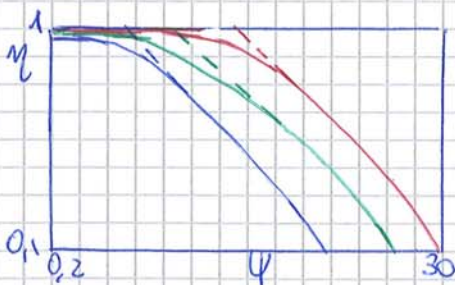
slab



cilindro



sfera



$$\psi = L \sqrt{\frac{k_1}{D_e}} \quad \text{slab}$$

$$\psi = R \sqrt{\frac{k_1}{D_e}} \quad \text{cilindro}$$

$$\psi = R \sqrt{\frac{k_1}{D_e}} \quad \text{sfera}$$

Si definisce un modulo di Thiele generalizzato per ricavare un'eq. che valga per tutte e 3 le geometrie:

$$\psi' = \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{k_1}{D_e}}$$

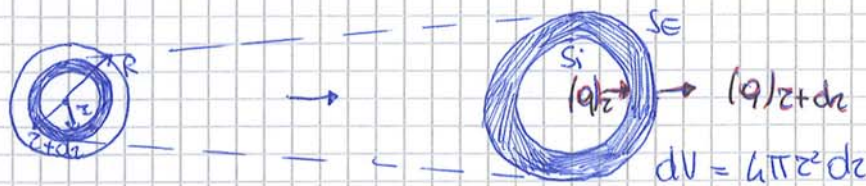
V_p = volume particella

A_p = superficie particella

$\frac{V_p}{A_p}$	{	L	slab
		R/2	cilindro
		R/3	sfera

Se scrivo η in funzione di ψ' , e non più di ψ , le 3 curve vengono a coincidere: in realtà coincidono perfettamente per valori bassi e valori alti, ma non per valori intermedi:

Ke tiene conto della conducibilità termica nel fluido e nel solido perché la diffusione di calore avviene, sì nel fluido stagmente nei pori, ma anche nel solido di cui è fatto il nostro catalizzatore.



$$S_i = 4\pi z^2$$

$$S_e = 4\pi (z+dz)^2$$

Bilancio di materia:

$$-De \frac{1}{z^2} \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{dC_A}{dz} \right) = RA$$

Bilancio di calore:

$$(qS)_z + |RA|(-\Delta\tilde{H}CA) dV = (qS)_{z+dz}$$

portata di calore entrante nel pezzo interno \rightarrow perché A è un reagente quindi RA è negativo

$$\left[\frac{kJ}{s \cdot m^2} \cdot m^2 \right] + \left[\frac{kmol}{m^3 \cdot s} \cdot \frac{kJ}{kmol} \cdot m^3 \right] = \left[\frac{kJ}{s \cdot m^2} \cdot m^2 \right] \rightarrow \left[\frac{kJ}{s} \right]$$

$$(q \cdot 4\pi z^2)_z + |RA|(-\Delta\tilde{H}CA) \cdot 4\pi z^2 dz = (q \cdot 4\pi z^2)_{z+dz}$$

$$|RA|(-\Delta\tilde{H}CA) z^2 = \frac{(q z^2)_{z+dz} - (q z^2)_z}{dz} = \frac{1}{z^2} \frac{d(q z^2)}{dz}$$

Sapendo che: $q = -k_e \frac{dT}{dz}$

$$|RA|(-\Delta\tilde{H}CA) = -\frac{k_e}{z^2} \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{dT}{dz} \right) = RA \Delta\tilde{H}CA$$

Ottengo un sistema di equaz. differenziali risolvibile per via numerica:

$$\left. \begin{aligned} -k_e \frac{1}{z^2} \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{dT}{dz} \right) &= RA \Delta\tilde{H}CA \\ -De \frac{1}{z^2} \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{dC_A}{dz} \right) &= RA \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{Relazione di Prater:}$$

lega il profilo di temp. con quello di concentrazione

Come si ricava?

$$-k_e \frac{1}{z^2} \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{dT}{dz} \right) = -De \frac{\Delta\tilde{H}CA}{z^2} \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{dC_A}{dz} \right)$$

$$-\frac{k_e}{De(-\Delta\tilde{H}CA)} \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{dT}{dz} \right) = \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{dC_A}{dz} \right)$$

$$-\frac{k_e}{De(-\Delta\tilde{H}CA)} z^2 \frac{dT}{dz} = z^2 \frac{dC_A}{dz} + \frac{const}{z^2}$$

const = 0 perché per $z \rightarrow 0$ se const $\neq 0$, il termine

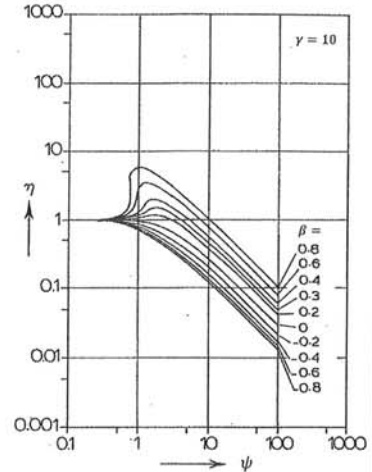
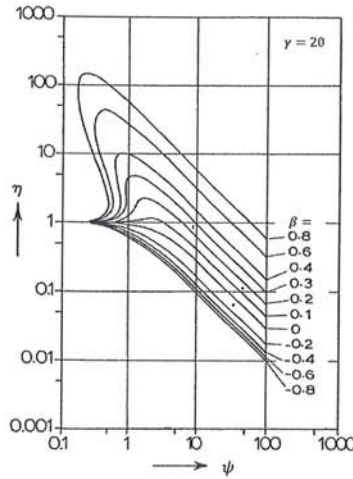
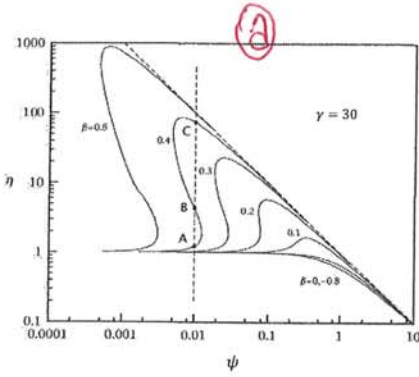
DIFFUSIONE E REAZIONE IN UNA PARTICELLA CATALITICA SFERICA (sistema NON isoterma)

$$-D_e \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = R_A$$

$$\frac{k_e}{D_e(-\Delta H_{rA})} (T - T_i) = C_{Ai} - C_A$$

Reaction	β	γ
Ethylene hydrogenation	0.0029	13.2
Benzene hydrogenation	0.03	15.7
Methane oxidation	0.0056	21.5
Ethylene oxidation	0.068	—
Naphtalene oxidation	0.015	22.2
SO ₂ → SO ₃	0.0031	—
Acrylonitrile synthesis	0.0019	9.9

$\psi = R \sqrt{\frac{k'(T_i)}{D_e}}$ (modulo di Thiele)
 $\beta = \frac{D_e(-\Delta H_{rA})C_{Ai}}{k_e T_i}$ (numero di Prater)
 $\gamma = \frac{E}{RT_i}$ (numero di Arrhenius)



Il numero di Arrhenius mi dà un'idea di quanto la reazione chimica sia sensibile alla temperatura (lo è quando γ è alto).

Il fattore di efficienza η può essere anche maggiore di 1, tanto è più grande β e tanto è più grande γ ; se β è grande il sistema non è isoterma e se γ è grande il sistema è molto sensibile alla temp.

$$\eta = \frac{\int_0^R R_A dv}{R_A i \cdot V_p}$$

$$R_A = -k' C_A$$

$$R_{Ai} = -k'(T_i) C_{Ai}$$

Caso isoterma: dentro la particella $C_A < C_{Ai}$, quindi il denominatore > numeratore

Caso in cui ho un profilo di temp.: dentro la particella la temp. è superiore rispetto alle interfacce: $k' > k'(T_i)$

Quando $\eta > 1$, il numeratore è maggiore del denominatore, cioè quello che reagisce realmente ^{nelle particelle} è superiore a quello che reagirebbe se la particella fosse all'interfaccia; il denominatore assume un profilo piatto; quindi:

$\eta > 1 \rightarrow$ prevale l'effetto termico

$\eta < 1 \rightarrow$ prevale l'effetto della concentrazione

ESERCITAZIONE 2Esercizio 1

Per un processo catalitico eterogeneo irreversibile con schema di reazione: $A + B \rightarrow P$ sono state eseguite delle misure sperimentali di velocità di reazione i cui risultati sono riassunti nella tabella seguente.

Prova	C_A [kmoli m ⁻³]	C_B [kmoli m ⁻³]	C_P [kmoli m ⁻³]	$-R_A$ [kmol h ⁻¹ kg _{cat} ⁻¹]
1	0.1	1	2	0.073
2	1	10	2	3.42
3	10	1	2	0.54
4	1	20	2	6.80
5	1	20	10	2.88
6	20	1	2	0.56
7	1	1	2	0.34
8	1	20	5	4.50

Sulla base dei dati sperimentali ottenuti si valuti se è più attendibile un modello cinetico di tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson o un modello di tipo Eley-Rideal (in entrambi i casi si assuma la reazione superficiale cineticamente controllante e irreversibile). Si valutino, infine, i valori dei parametri (costanti di equilibrio e cinetiche) del modello cinetico selezionato.

Esercizio 2

Ricavare il modello cinetico di una reazione del tipo $A_2 \rightleftharpoons P+S$ nel caso in cui l'adsorbimento della specie chimica A_2 avvenga con dissociazione della specie adsorbita e qualora si assuma la reazione superficiale cineticamente controllante. Indicare tutti i passaggi e le ipotesi del modello.

- ESERCIZIO 1:



Valutare il modello cinetico più attendibile e i valori dei parametri del modello selezionato.

• **ZHUK:** modello 1:

$$R_A = - \frac{k K_A K_B (C_A C_B - \frac{C_P}{K})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_P C_P)^2}$$

$K_{SR} \rightarrow +\infty$ $K = \frac{K_A K_B K_{SR}}{K_P}$ $K \rightarrow +\infty$

• **ELEY-RIDEAL:** modello 2:

$$R_A = - \frac{k K_A (C_A C_B - \frac{C_P}{K})}{1 + K_A C_A + K_P C_P}$$

$K_{SR} \rightarrow +\infty$ $k = \frac{K_A K_{SR}}{K_P}$ $k \rightarrow +\infty$

I modelli semplificati sono:

- $R_A = \frac{k K_A K_B C_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_P C_P)^2}$

- $R_A = \frac{k K_A C_A C_B}{1 + K_A C_A + K_P C_P}$

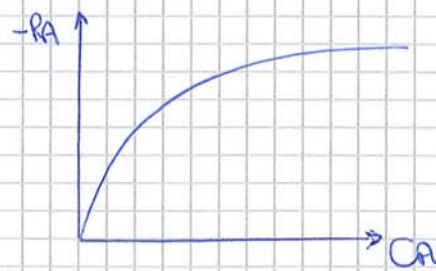
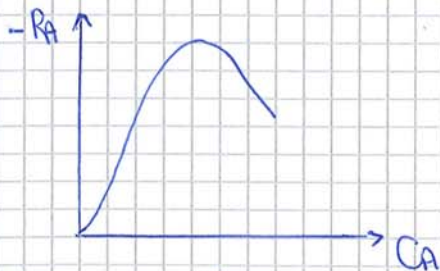
1) C_A variabile, C_P e C_B costanti \rightarrow prove 1, 3, 6, 7

Modello 1

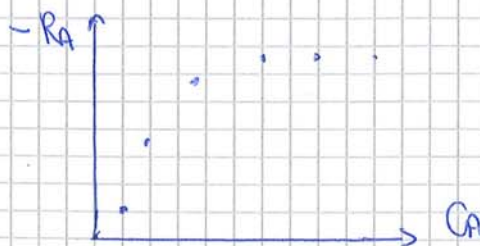
Modello 2

- $R_A = \frac{k' C_A}{(k'' + K_A C_A)^2}$

- $R_A = \frac{k' C_A}{k'' + K_A C_A}$



Il modello 2 interpreta i miei dati sperimentali perché l'andamento che segue è il seguente:



Andamento asintotico

Delo blinearizzazione:

$$1 + k_A C_A + k_P C_P = \frac{k^* C_A C_B}{-RA} = \frac{k k_A C_A C_B}{-RA}$$

$$\frac{1}{k k_A} + \frac{1}{k} C_A + \frac{k_P}{k k_A} C_P = \frac{C_A C_B}{-RA} \quad y$$

$$a + b C_A + c C_P = y$$

A) C_A variabile, C_P costante $\rightarrow 1, 3, 6, 7$

$$y = a^* + b C_A \quad a^* = a + c C_P$$

(0, 1; 1, 37) (10; 18, 51) (20; 35, 71) (1; 2, 96)

$$\begin{pmatrix} 0 & 31,1 \\ 31,1 & 501,01 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 58,53 \\ 902,38 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} 0 C_1 + 31,1 C_2 = 58,53 \\ 31,1 C_1 + 501,01 C_2 = 902,38 \end{cases}$$

$$C_2 = \frac{902,38 - 31,1 C_1}{501,01}$$

$$\begin{cases} C_1 = 1,215 \\ C_2 = 1,725 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} a^* = 1,215 \\ b = 1,725 \end{cases}$$

C_A	C_B	C_P	$-RA$
0,1	1	2	-0,073
1	1	2	0,34
10	1	2	0,54
20	1	2	0,56

X	Y = $\frac{C_A C_B}{-RA}$
0,1	1,37
1	2,96
10	16,51
20	35,71

B) C_P variabile, C_A costante (4, 5, 8)

C_A	C_B	C_P	RA
1	20	2	6,80
1	20	10	2,88
1	20	5	4,50

X	Y
2	2,96
5	4,44
10	6,94

$$\begin{pmatrix} 3 & 17 \\ 17 & 129 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1' \\ C_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 14,32 \\ 97,68 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{cases} C_1' = 1,96 \\ C_2' = 0,699 \end{cases}$$

$$y = a^{**} + b^* C_P \quad a^{**} = a + b C_A$$

$$b = 1,725$$

$$b^* = 0,699$$

$$a^* = a + c C_P$$

$$a^* = a + 2c = 1,22$$

$$a^{**} = a + b C_A$$

$$a^{**} = a + b = 1,96$$

$$\begin{cases} b = \frac{1}{k} = 1,725 \\ c = \frac{k_P}{k k_A} = 0,699 \\ \frac{1}{k k_A} + 2 \frac{k_P}{k k_A} = 1,22 \\ \frac{1}{k k_A} + \frac{1}{k} = 1,96 \end{cases}$$

$$\rightarrow k k_A = 4,634$$

$$1/k = 1,73$$

$$k_P / k k_A = 0,699$$

2) LETTO FLUIDIZZATO: il fluido mette in movimento le particelle catalitiche. Il sistema è inizialmente a riposo, poi il fluido mette in moto le particelle, le sospende e il catalizzatore sospeso non viene trascinato, ma galleggia nel fluido, si muove. Anche qui abbiamo il reattore batch e il fluido entra, perché esso entra, si mescola con il solido ed esce: il trascinarsi delle particelle è in teoria nullo e si dovrebbe parlare di trasporto convettivo. Un modo per rigenerare un catalizzatore è quello di immetterlo ad un'unità di rigenerazione (non è possibile effettuare questa operazione in un sistema a letto fisso).

Il comportamento fluidodinamico del letto fluidizzato è simile a quello del CSTR, quindi è un sistema miscelato come se si creano delle bolle di gas con scarso contenuto di catalizzatore e viaggiamo all'interno del letto (soprattutto quando il fluido è un gas). Queste bolle sono una sorta di bypass per il gas che passa nelle bolle che, essendo poco catalizzatore, reagisce poco, quindi la prestazione del letto fluidizzato è inferiore rispetto ad un CSTR.

• Vantaggi e svantaggi dei 2 sistemi:

- il letto fisso è più facile da progettare perché lo possiamo associare al sistema a pistone, invece le bolle di gas causano una maggiore difficoltà nella progettazione del sistema a letto fluidizzato
- le prestazioni, in termini di conversione, sono maggiori nel letto fisso
- spesso non possiamo trattare il letto fisso come un sistema isoterma, ma è facile avere dei profili di temperatura, quindi il letto fisso non garantisce un buon controllo termico. Si possono formare dei surriscaldamenti locali, rischiamo di avere esplosioni o degradare il catalizzatore per le alte temp. o di innesco delle reaz. secondarie
- nel letto fluidizzato questi problemi non si verificano perché ho un'ottima miscelazione che permette di smaltire il calore, quindi posso considerare il sistema isoterma.

$$\dot{N}_A + G_{EN} = \dot{O}_A$$

Cond. stazionarie

$$\bar{C}_A V + R_A^* S dz = (\bar{C}_A + d\bar{C}_A) V$$

velocità di conversione riferite al volume del reattore

$$R_A^* S dz = d\bar{C}_A V$$

$$V \frac{d\bar{C}_A}{dz} = R_A^* S$$

B) Equazioni microcinetiche:

Guardando il grafico di C_A in funz. di z , si vede che la concentrazione nel bulk diminuisce all'interfaccia: queste diminuzioni avvengono nel film fittizio nella fase fluida. Possiamo scrivere R_A^* in vari modi:

$$-R_A^* = K_g a (\bar{C}_A - C_{Ai}) = \eta (1 - E_o) |R_{Ai}|$$

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

↓
kmol di A che entrano nella particella

↓
mol di A che reagiscono

↳ perché R_A^* è negativo

E_o = porosità del letto catalitico

E_i = porosità interna del catalizzatore = $\frac{\text{volume dei pori}}{\text{volume delle particelle}}$

E_o = $\frac{\text{volumi dei vuoti del letto catalitico}}{\text{volume del reattore}}$



$1 - E_o$ = $\frac{\text{volume dei pieni}}{\text{volume delle particelle}}$ = volume

K_g = coeff. di scambio di materia fluido-solido

a = superf. specifica particella riferita al volume del reattore

η = $\frac{\langle R_A \rangle}{R_{Ai}} = f(\psi) =$ fattore di efficienza delle particelle catalitiche

CASO ISOTERMO CON CINETICA DEL 1° ORDINE:

$P = \text{cost}$ $\rho \approx \text{cost}$ ($M \approx \text{cost}$)

$$R_A = -K' C_A$$

$$\psi = R \sqrt{\frac{K'}{D_e}} \rightarrow \text{il modello di Thiele è costante lungo il reattore}$$

Possiamo assumere $\psi \approx \text{costante}$ perché R è il raggio delle sfere e si ipotizza uguale per tutte le sfere, K' è la costante cinetica che dipende dalla temp., ma il sistema è isoterma e il coeff. di diffusione D_e lo possiamo ritenere costante lungo tutto il reattore.

Esistono 2 casi limite:

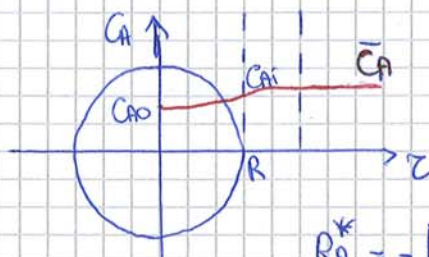
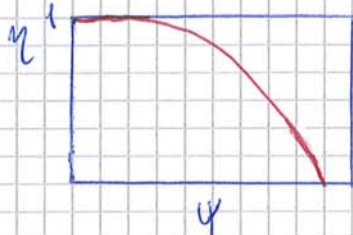
1) Reazione lenta: k' piccolo $\eta \rightarrow 1$

$$\frac{1}{k' \eta (1 - \epsilon_0)} \gg \frac{1}{k_g a}$$

$$k_0 \approx \eta k' (1 - \epsilon_0) \approx k' (1 - \epsilon_0)$$

k_0 dipende fortemente dalle temp perché è proporzionale a k' ; k_0 non dipende dalle fluidodinamiche, non da V perché questo influenza il valore di k_g , ma non di k' .

→ cinetico controllante



$$R_A^* = -k' (1 - \epsilon_0) \bar{C}_A$$

$\psi = R \sqrt{\frac{k'}{D_e}}$ → se k' piccolo → ψ piccolo → $\eta \rightarrow 1$

È ragionevole assumere un profilo pressoché piatto perché \bar{C}_A è \approx uguale a C_{Ai} perché il mass transfer è molto veloce e poi abbiamo una piccola variazione di C_A all'interno della particella perché $\eta \rightarrow 1$ (cioè non succede sempre, ma dipende anche dal raggio R).

2) Reazione velocissima (istentanea): $k' \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{k_g a} \gg \frac{1}{k' \eta (1 - \epsilon_0)}$$

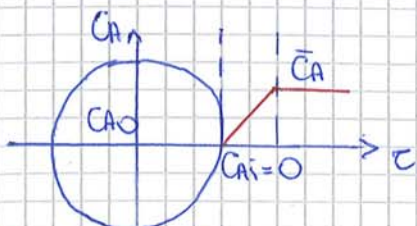
$\eta \rightarrow 0$ (più ψ è grande, più η è piccolo)

$$k_0 \approx k_g a$$

→ mass-transfer controllante

Se vario la temp del reattore, k_g cambia, ma molto più lentamente di k' ; se invece vario la portata V , k_g varia di tanto.

Se $\eta \rightarrow 0$, vuol dire che la reazione è superficiale, avviene cioè sulla superficie del catalizzatore:



$$R_A^* = -k_g a \bar{C}_A$$

\bar{C}_A arriva sulla superf. e viene subito consumato, non entra neanche nella particella; C_{Ai} tende a 0.

$$\dot{m} \hat{C}_p T + d\dot{Q} + RA^* S \Delta \tilde{H}_{TA} dz = \dot{m} \hat{C}_p (T + dT)$$

$\left[\frac{kg}{s} \right] \cdot \left[\frac{kJ}{kg} \right]$
 $\left[\frac{kJ}{m^3 \cdot s} \right] \left[\frac{kJ}{kmol} \right] \left[m^3 \right]$

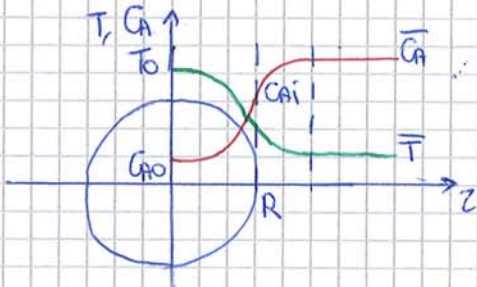
(T_0)
 energia per
 unite di moli
 che reagiscono

$$- U dA (T - T_c) + RA^* \Delta \tilde{H}_{TA} S dz = \dot{m} \hat{C}_p dT$$

$$\dot{m} \hat{C}_p dT = - U \frac{S dz (T - T_c)}{z_h} + RA^* \Delta \tilde{H}_{TA} S dz$$

$$\dot{m} \hat{C}_p \frac{dT}{dz} = - \frac{U S}{z_h} (T - T_c) + RA^* \Delta \tilde{H}_{TA} S$$

Questi sono i due bilanci macrocinetici (su scala del reattore) in cui compare RA^* , che sono da mettere in relazione con RA mediante equaz. delle microcinetica.



Lo scambio di materia esterno alla particella è caratterizzato da un coeff. di scambio k_g e lo scambio di calore esterno tra l'interfaccia e il bulk è caratterizzato da un coeff. di scambio h_g .

B) Equazioni microcinetiche:

$$- RA^* = k_g a (\bar{C}_A - C_{Ai}) = \eta (1 - \epsilon_0) |RAi| \quad \eta = f(\psi, \beta, \delta)$$

Per il calore:

$$- RA (-\Delta \tilde{H}_{TA})$$

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

$$\eta (1 - \epsilon_0) |RAi| (-\Delta \tilde{H}_{TA}) = k_g a (\bar{C}_A - C_{Ai}) (-\Delta \tilde{H}_{TA}) = h_g a (T_i - \bar{T})$$

h_g = coeff. di scambio di calore fluido-solido = $\left[\frac{kJ}{m^2 \cdot s \cdot K} \right]$

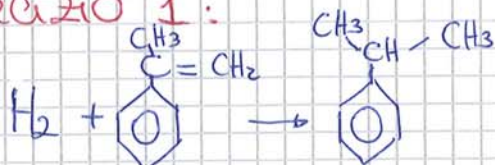
$$h_g a (T_i - \bar{T}) = \left[\frac{kJ}{m^2 \cdot s \cdot K} \right] \left[\frac{m^2}{m^3} \right] [K] = \left[\frac{kJ}{m^3 \cdot \text{realt.} \cdot s} \right]$$

Posso scrivere $-RA$ nei vari modi visti prima come nell'equaz. precedente.

ESERCITAZIONE 3:

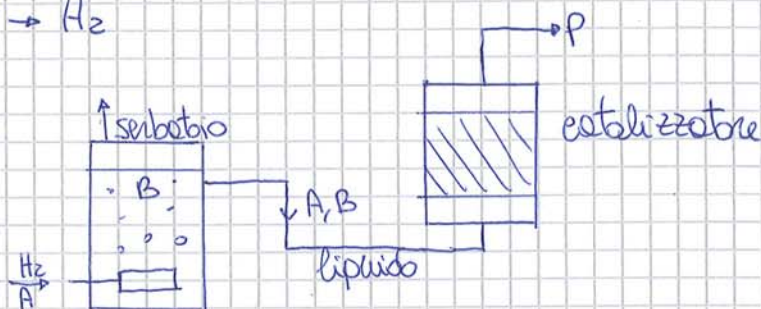
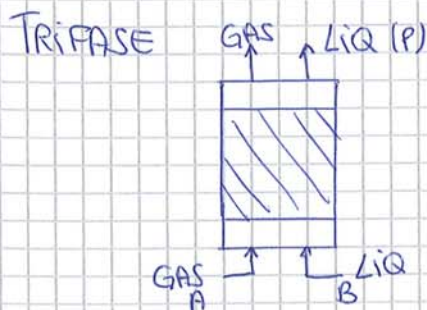
5/6/16

ESERCIZIO 1:



$A + B \rightarrow P$

$A \rightarrow H_2$



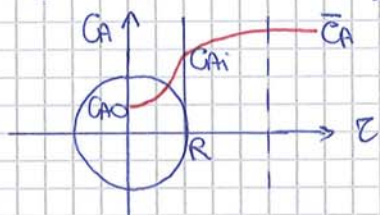
$R_A = -k' C_A$

$T = 40^\circ C$

$P = 1 \text{ atm} \rightarrow$ sistema isoterma

$\dot{V} = 2 \text{ cm}^3/s$

$J_A = 0,21$



$\epsilon_0 = \frac{\text{Volume vuoti}}{\text{Volume reattore}}$

$\rho_s = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ solido}}$

$1 - \epsilon_0 = \frac{\text{Vol. solido}}{\text{Vol. reattore}}$

Volume solido = $\frac{\text{massa catalizzatore}}{\rho_s} = \frac{1}{1,5 \text{ g/cm}^3} = 0,667 \text{ cm}^3$

Volume reattore = $\frac{\text{Vol. solido}}{1 - \epsilon_0} = \frac{0,667}{1 - 0,4} = 1,111 \text{ cm}^3$

Se $\psi > 10$, $\eta \approx \frac{3}{\psi}$

$\psi = R \sqrt{\frac{k'}{D_e}}$

$\eta = \frac{3}{R \sqrt{\frac{k'}{D_e}}}$

$\int \dot{V} \frac{dC_A}{dz} = R A^* S$
 $-R A^* = k_0 \bar{C}_A$

$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_0 a} + \frac{1}{\eta k' (1 - \epsilon_0)}$

$\frac{1}{k_0} = 1 + \frac{R \sqrt{k'/D_e}}{3 k' (1 - \epsilon_0)} = 1 + \frac{Z}{K'}$

$\frac{1}{k_0} = 1 + \frac{Z}{\sqrt{K'}}$

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \frac{R \sinh(x)}{x R \sinh(\psi)} = \frac{\psi}{x} \frac{\sinh x}{\sinh \psi} = \frac{\psi}{\sinh \psi} \frac{\sinh x}{x}$$

$$\frac{\sinh x}{x} = \frac{C_A}{C_{Ai}} \frac{\sinh \psi}{\psi} = 5,46 \cdot 10^{40}$$

Procedo per tentativi:

1° valore: $X = \psi \quad Z = R$

$$X = 106,066 \rightarrow 5,46 \cdot 10^{43}$$

$$X = 100 \rightarrow 1,36 \cdot 10^{41}$$

$$X = 99,09 \rightarrow 5,46 \cdot 10^{40}$$

$$5,46 \cdot 10^{40} = \psi \frac{Z}{R} \rightarrow Z = 2,8 \text{ mm}$$

b) Se $Z=0$, $\frac{C_A}{C_{Ai}} = ?$

Se $Z \rightarrow 0$, $X = \psi \frac{Z}{R} = 0$

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \frac{\psi}{\sinh \psi} \frac{\sinh x}{x}$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sinh x}{x} = 1$$

$$\lim_{\substack{Z \rightarrow 0 \\ X \rightarrow 0}} \frac{C_A}{C_{Ai}} = \lim_{Z \rightarrow 0} \frac{\psi}{\sinh \psi} = 1,83 \cdot 10^{-44}$$

$$\eta = \frac{3}{\psi} = \frac{3}{106,066} = 0,028$$

oppure:

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \frac{R \sinh(\psi \frac{Z}{R})}{z \sinh(\psi)}$$

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} \Big|_{z=0} = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{R \cancel{\psi} \cancel{\frac{z}{R}}}{z \sinh \psi} = \frac{\psi}{\sinh \psi} = 1,83 \cdot 10^{-44}$$

C) Equo. 2 di accoppiamento:

Devo legare RA^* al profilo di concentrazione della particella.

$RA^* = -De \left(\frac{dCA}{dz} \right)_R \cdot S_p \cdot \frac{1-\epsilon_0}{V_p}$ $1-\epsilon_0 = \frac{V_{particella}}{V_{reattore}}$

$\frac{kmol}{S \cdot m^2_{reatt}} = \frac{kmol}{S \cdot m^2_{part.}} \cdot \frac{m^3_{part.}}{(Sup. esterne)} \cdot \frac{1}{m^3}$ $\frac{1-\epsilon_0}{V_p} = \frac{1}{V}$

$RA^* \Delta T_{ra} = |RA^*| (-\Delta T_{ra}) = -k_e \left(\frac{dT}{dz} \right)_R \cdot \frac{S_p}{V_p} (1-\epsilon_0)$

$\frac{kmol}{S \cdot m^2_{reatt}} \cdot \frac{kJ}{kmol} = \frac{kJ}{S \cdot m^2_{part}} \cdot \frac{m^3_{part.}}{m^3_{reatt}}$

Possiamo definire: $a = \frac{S_p}{V_p} (1-\epsilon_0)$

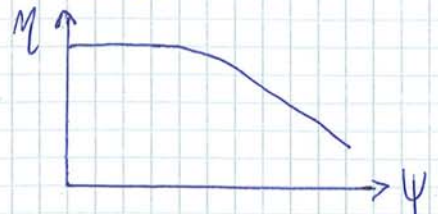
- COMBUSTORE CATALITICO (modello monodimensionale e pistone):

È un reattore in cui avviene una reazione fortemente esotermica in cui la cinetica è istantanea: la reazione è così veloce e la temp. così alta che k' tende ad infinito.

Un caso non catalitico che può comunque essere risolto con questo metodo è la combustione del carbone.

Le ipotesi sono:

- il fluido è un GAS;
- $P = cost$, $\bar{M} \sim \bar{M}_1 \sim \bar{M}_2 \sim cost$: il gas in reatt. varia il suo peso molecolare medio, ~~ma noi trascuriamo ciò~~ perché c'è reazione chimica, ma noi trascuriamo ciò; la densità non è costante, nonostante lo sia il peso molecolare poiché $T \neq cost$;
- reattore adiabatico: $\dot{Q} = 0$
- reazione istantanea: se $k' \rightarrow \infty$, la conc. $C_{Ai} \rightarrow 0$ e all'interno della particella la conc. di A è nulla, quindi non abbiamo nemmeno i profili di conc. interni alla particella



$\psi = R \sqrt{\frac{k'}{De}}$
 $k' \rightarrow \infty, \psi \rightarrow \infty, \eta \rightarrow 0$

$\eta \rightarrow 0$ vuol dire che $C_{Ai} = 0$; più $\eta \rightarrow 1$, più il profilo interno si avvicina a quello dell'interfaccia, da temperatura sarà costante all'interno della particella

$$J_A = \frac{W_{A1} - W_{A2}}{W_{A1}}$$

$$\bar{C}_A = \rho \frac{W_A}{M_A} \quad \frac{\bar{C}_A}{\rho} = \frac{W_A}{M_A}$$

$$J_A = 1 - \frac{\bar{C}_{A2}/\rho_2}{\bar{C}_{A1}/\rho_1} = 1 - \exp\left(-\frac{z}{2e}\right)$$

- legge dei gas perfetti e $\bar{M} \approx \bar{M}_1 \approx \bar{M}_2 \approx \text{cost}$:

$$PV = nRT$$

$$P_A V = M_A RT$$

$$\left[\bar{C}_A = \frac{M_A}{V} \right]$$

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

$$\bar{C}_A = \frac{P_A}{RT}$$

$$\left[\rho = \frac{M}{V} \right]$$

$$\frac{\bar{C}_A}{\rho} = \frac{P_A}{PM} = \frac{Y_A}{M}$$

$$\frac{\bar{C}_{A2}/\rho_2}{\bar{C}_{A1}/\rho_1} = \frac{P_{A2}}{P_{A1}} = \frac{Y_{A2}}{Y_{A1}} \approx \frac{W_{A2}}{W_{A1}} \approx 1 - J_A$$

$$\bar{C}_{A2}/\rho_2 = \bar{C}_{A1}/\rho_1 \exp\left(-\frac{z}{2e}\right)$$

$$P_{A2} = P_{A1} \exp\left(-\frac{z}{2e}\right)$$

$$Y_{A2} = Y_{A1} \exp\left(-\frac{z}{2e}\right)$$

• CALCOLO DEL PROFILO DI TEMPERATURA NEL FLUIDO :

$$1) \text{ m } d(\bar{C}_A/\rho) = RA^* S$$

$$2) \text{ m } \hat{C}_p \frac{d\bar{T}}{dz} = RA^* S \Delta \tilde{H}_{CA}$$

Sostituisco la 1) nella 2):

$$\text{m } \hat{C}_p \frac{d\bar{T}}{dz} = \text{m } d(\bar{C}_A/\rho) \Delta \tilde{H}_{CA}$$

$$\hat{C}_p \int_{\bar{T}_1}^{\bar{T}} d\bar{T} = \Delta \tilde{H}_{CA} \int_{\bar{C}_{A1}}^{\bar{C}_A} d(\bar{C}_A/\rho)$$

integro tra \bar{T}_1 e \bar{T} perché voglio ricavare il profilo di temp.

$$\hat{C}_p (\bar{T} - \bar{T}_1) = \left(\frac{\bar{C}_A}{\rho} - \frac{\bar{C}_{A1}}{\rho_1} \right) \Delta \tilde{H}_{CA}$$

$$\hat{C}_p (\bar{T} - \bar{T}_1) = \left(\frac{\bar{C}_{A1}}{\rho_1} - \frac{\bar{C}_A}{\rho} \right) (-\Delta \tilde{H}_{CA})$$

Divido per \hat{C}_p e metto in evidenza \bar{C}_{A1}/ρ_1 :

$$(\bar{T} - \bar{T}_1) = \frac{\bar{C}_{A1}}{\rho_1} \frac{(-\Delta \tilde{H}_{CA})}{\hat{C}_p} \left[1 - \frac{\bar{C}_A/\rho}{\bar{C}_{A1}/\rho_1} \right] \exp\left(-\frac{z}{2e}\right)$$

$$\bar{T} - \bar{T}_1 = \Delta T_{ad} \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{2e}\right) \right]$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{\bar{C}_{A1} (-\Delta \tilde{H}_{CA})}{\rho_1 \hat{C}_p} \rightarrow \text{massimo innalzamento termico in un reattore in cond. adiabatiche}$$

Se $z = Z$ e $\bar{T} = \bar{T}_2$: $\bar{T}_2 = \bar{T}_1 + \Delta T_{ad} \left[1 - \exp\left(-\frac{Z}{2e}\right) \right]$

$$J_A = 1 - \exp\left(-\frac{Z}{2e}\right) \rightarrow \bar{T}_2 = \bar{T}_1 + \Delta T_{ad} J_A$$

• Costruzione Grafica di Wicke:

$$\begin{cases} T_i = \bar{T} + Le^{-2/3} \Delta T_{ad} \exp\left(-\frac{z}{2L}\right) \\ \bar{T} = \bar{T}_1 + \Delta T_{ad} \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{2L}\right)\right] \end{cases}$$

$$\exp\left(-\frac{z}{2L}\right) = \frac{T_i - \bar{T}}{Le^{-2/3} \Delta T_{ad}}$$

$$\bar{T} = \bar{T}_1 + \Delta T_{ad} \left[1 - \frac{T_i - \bar{T}}{Le^{-2/3} \Delta T_{ad}}\right]$$

$$\bar{T} - \bar{T}_1 = \Delta T_{ad} - \frac{T_i - \bar{T}}{Le^{-2/3}}$$

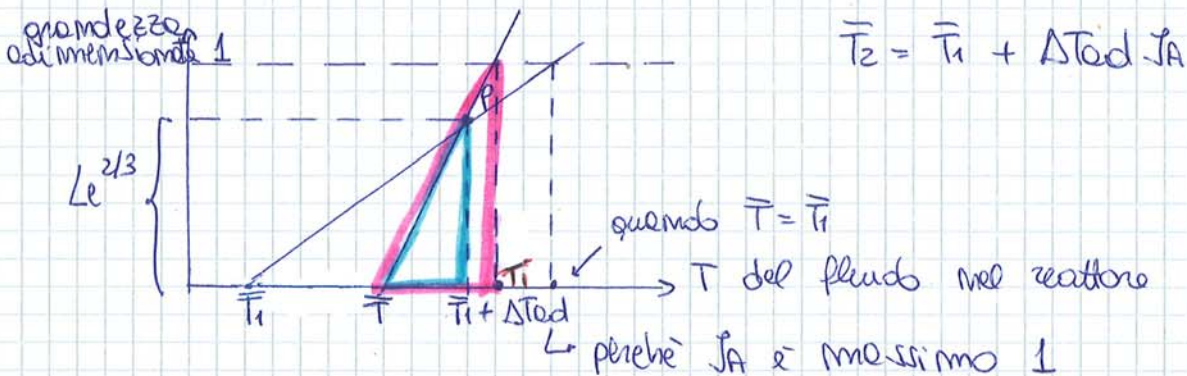
$$\frac{T_i - \bar{T}}{Le^{-2/3}} = \bar{T}_1 + \Delta T_{ad} - \bar{T}$$

$$\frac{T_i - \bar{T}}{\bar{T}_1 + \Delta T_{ad} - \bar{T}} = Le^{-2/3} = \frac{1}{Le^{2/3}}$$

Per un gas ideale, $Le = 1 \rightarrow d = D$

Per i gas reali, Le può essere un po' più piccolo o un po' più grande.

• $Le < 1$:



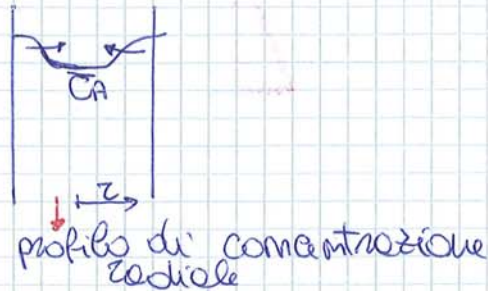
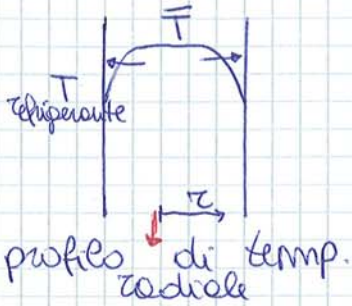
Costruzione:

- definire il punto P;
 - unisco \bar{T}_1 con P e prolungo fino alla retta corrispondente a 1;
 - trovo la temp. sulla superficie della particella catalitica;
 - riporto una temp. \bar{T} generica, prolungo fino a P e trovo T_i .
- Quindi costruisco \bar{T} in una posizione 2 e trovo T_i alla stessa posizione di $\bar{T} \rightarrow T_i > \bar{T}_1 + \Delta T_{ad}$

La temp. del catalizzatore è massima all'ingresso del reattore e poi diminuisce verso l'uscita, ma resta sempre maggiore dell'innalzamento adiabatico. Questo perché il trasporto di calore è più lento di quello di materia, quindi genero calore più velocemente di quanto riesco a smaltirlo:

$$d < D$$

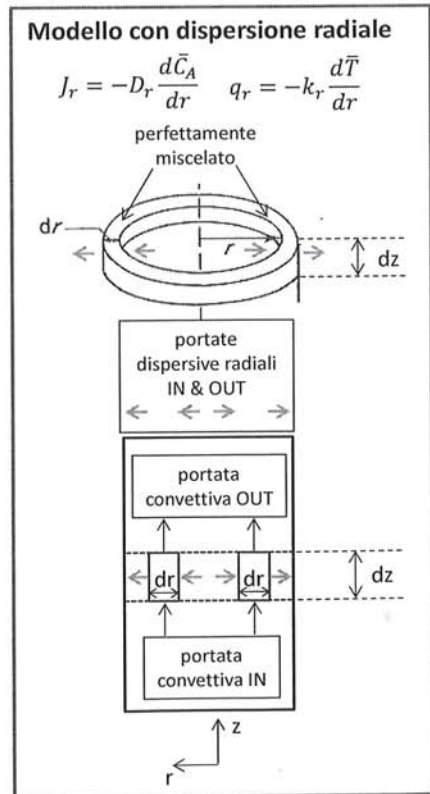
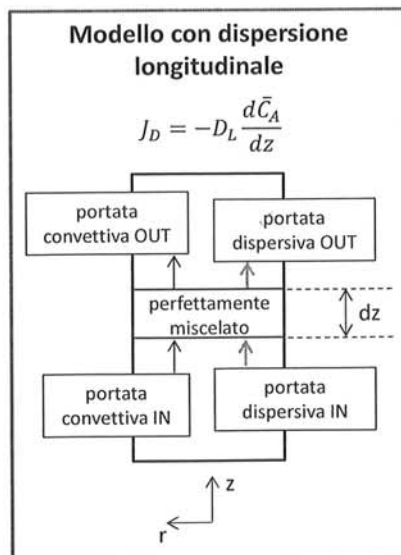
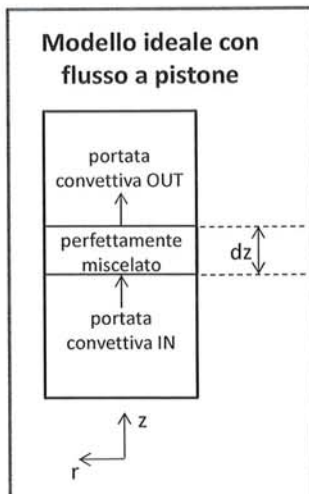
Se la conducibilità termica è alta, il calore mi dà un profilo piatto; se invece è bassa e il diametro è grande si genera un profilo radiale in cui la temp. è massima al centro e più bassa alle pareti. Se la temp. è alta al centro, si consuma più rapidamente e la reazione è ancora più veloce.



Un flusso di calore tende a portare T dal centro verso le pareti; un flusso di materia tende a portare \bar{C}_A dalle pareti al centro.

Quando si parla di gradienti o profili, ma se del trasporto di materia e di calore: siamo in presenza di dispersione radiale.

MODELLO BIDIMENSIONALE - la dispersione radiale



$J_z =$ flusso dispersivo assiale

$V = v \cdot S$ $dV = 2\pi r \, dz \, dz$

$v \bar{C}_A \cancel{2\pi r \, dz} + J_z \cancel{2\pi r \, dz} + R_A^* \cancel{2\pi r \, dz \, dz} =$
 portata convettiva entrante flusso entrante

$= v (\bar{C}_A + d\bar{C}_A) \cancel{2\pi r \, dz} + J_{z+dz} \cancel{2\pi r \, dz \, dz}$

$R_A^* \cancel{z \, dz \, dz} = v d\bar{C}_A \cancel{z \, dz} + d(J_z \cdot z) \cancel{dz}$

$R_A^* = v \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z} + \frac{1}{z} \frac{\partial (J_z \cdot z)}{\partial z}$

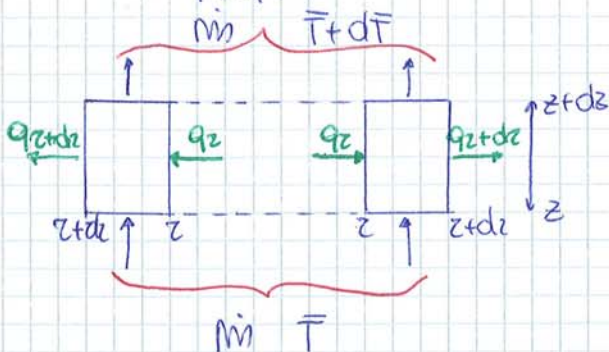
Sapendo che: $J_z = -D_z \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z}$:

$R_A^* = v \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z} + \frac{1}{z} \left[-D_z \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z^2} \cdot z - D_z \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z} \right] =$
 $= v \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z} - D_z \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial z^2} - \frac{D_z}{z} \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z}$

$R_A^* = v \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z} - D_z \left(\frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial z^2} + \frac{1}{z} \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial z} \right)$

Bilancio di calore nel fluido, macrocinetica:

Ipotesi semplificative: $\rho = \text{cost}$ e $\mu = \text{cost}$



$m \dot{=} \rho v S$
 $dV = 2\pi r \, dz \, dz$

Nel bilancio del rett. tubolare: $m \dot{C}_p \bar{T} / z$, ma adesso non considero tutte le superf. S, ma solo $dS = 2\pi r \, dz$, quindi altro: $d(m \dot{C}_p \bar{T}) / z$:

$\rho v \hat{C}_p \bar{T} / z \, \cancel{2\pi r \, dz} + q_z \, \cancel{2\pi r \, dz} + |R_A^*| (-\Delta \tilde{H}_A) \, \cancel{2\pi r \, dz \, dz} =$
 portata entrante di calore sensibile

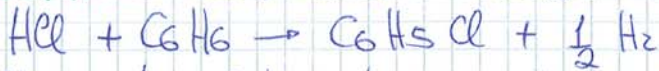
$= \rho v \hat{C}_p (\bar{T} + d\bar{T}) \cancel{2\pi r \, dz} + q_{z+dz} \, \cancel{2\pi r \, dz \, dz}$

$|R_A^*| (-\Delta \tilde{H}_A) \cancel{z \, dz \, dz} = \rho v \hat{C}_p d\bar{T} \cancel{z \, dz} + d(q_z \cdot z) \cancel{dz}$

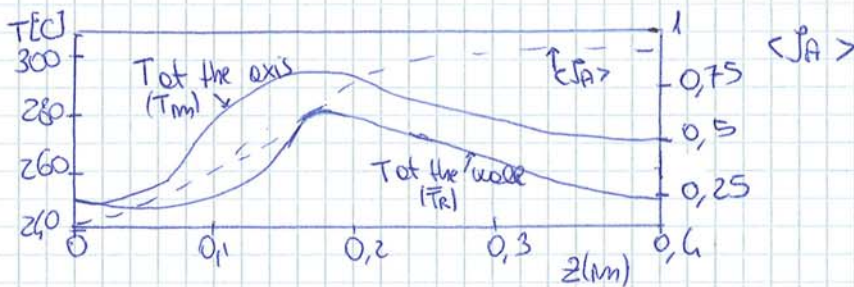
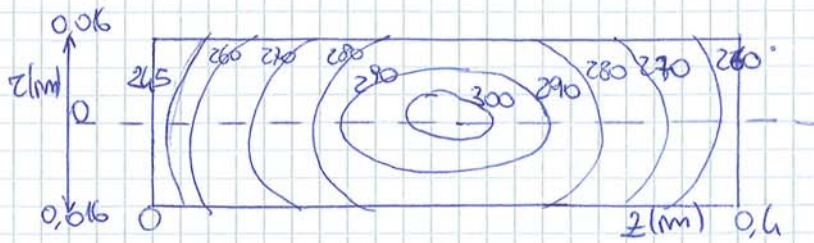
$R_A^* \Delta \tilde{H}_A = \rho v \hat{C}_p \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} + \frac{1}{z} \frac{\partial (q_z \cdot z)}{\partial z}$

Sostituendo: $q_z = -k_z \frac{dT}{dz}$

- **ESEMPIO:** clorurazione catalitica del benzene (in fase gas):



- Reattore di laboratorio: diametro 32 mm, lunghezza 0,4 m
- Particelle catalitiche sferiche: 2,5 mm
- Mass transfer interno ed esterno alle particelle trascurabile
- $T_w = 265^\circ\text{C}$ $T_i = 265^\circ\text{C}$



È il tipico comportamento di un reattore tubolare refrigerato con una reazione esotermica. Dopo che i reagenti si consumano, inizia a prevalere il raffreddamento, quindi le temperature cominciano a diminuire.

Si parla di JA media perché è la media sul raggio ad ogni posizione z ; la conversione sale fino ad arrivare quasi al 100% all'uscita del reattore.

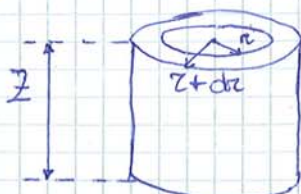
- **CRITERIO DI APPLICABILITÀ:**

Ipotesi conservative:

- sistema pseudo omogeneo;
- trasporto di calore solo radiale (dispersivo): tutto il calore generato deve essere disperso radialmente, quindi portato via dal refrigerante;
- generazione di calore volumica (G_v) costante e pari al valore max.

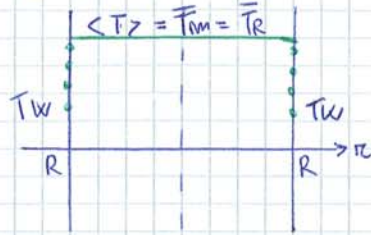
$$G_v = \left[\frac{\text{kJ}}{\text{s} \cdot \text{m}^3} \right]$$

$\frac{rA^*}{(-\Delta H_r A)}$ è max al centro perché vi è il profilo di temp. massimo.

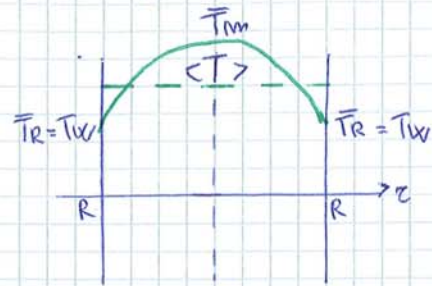


Si introduce il parametro $T^* \in [0, 1]$ che quantifica lo scostamento dal profilo ideale o pistone.

$$T^* = \frac{\bar{T}_m - \langle T \rangle}{\langle T \rangle - T_w}$$



$T^* = 0$
profilo piatto
(pistone ideale)



$T^* = 1$
massima deviazione dal
profilo ideale

Per ricavare che quando $T^* = 1$, $\bar{T}_R = T_w$:

$$T^* = \frac{\bar{T}_m - \langle T \rangle}{\langle T \rangle - T_w} = \frac{\bar{T}_m - \langle T \rangle}{\langle T \rangle - \bar{T}_R}$$

$$T^* = \frac{\bar{T}_m - \bar{T}_m - \frac{G_0 R^2}{8 k_z}}{\bar{T}_m - \frac{G_0 R^2}{8 k_z} - \bar{T}_m + \frac{G_0 R^2}{4 k_z}} = \frac{\frac{G_0 R^2}{8 k_z}}{\frac{G_0 R^2}{8 k_z}} = 1$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{G_0}{4 k_z} z \quad \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_R = -\frac{G_0 R}{2 k_z}$$

$$-k_z \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{G_0 R}{2} = h_w (\bar{T}_R - T_w) = h_w \left(\bar{T}_m - \frac{G_0 R^2}{4 k_z} - T_w \right)$$

$$\frac{G_0 R}{2 h_w} = \bar{T}_m - \frac{G_0 R^2}{4 k_z} - T_w$$

$$T_w = \bar{T}_m - \frac{G_0 R^2}{4 k_z} - \frac{G_0 R}{2 h_w}$$

Adesso sostituisco T_w nell'espressione di T^* :

$$T^* = \frac{\bar{T}_m - \langle T \rangle}{\langle T \rangle - T_w} = \frac{\bar{T}_m - \bar{T}_m + \frac{G_0 R^2}{8 k_z}}{\bar{T}_m - \frac{G_0 R^2}{8 k_z} - \bar{T}_m + \frac{G_0 R^2}{4 k_z} + \frac{G_0 R}{2 h_w}}$$

$$T^* = \frac{\frac{G_0 R^2}{8 k_z}}{\frac{G_0 R^2}{8 k_z} + \frac{G_0 R}{2 h_w}} = \frac{1}{1 + \frac{4 k_z}{h_w R}}$$

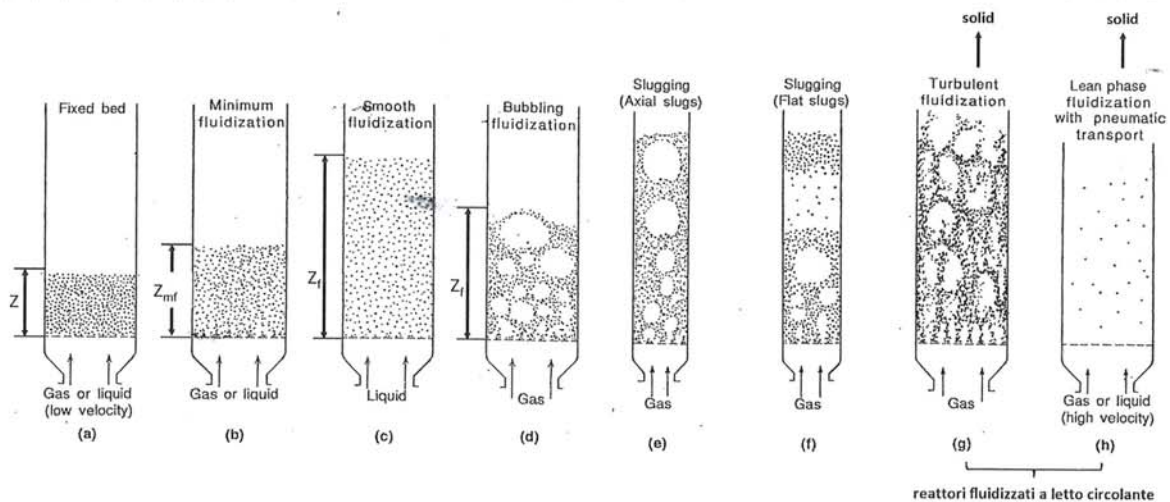
Se $R = \frac{D}{2}$ ottengo: $T^* = \frac{1}{1 + \frac{8 k_z}{D h_w}}$

L'espressione ottenuta prescinde dalla generazione di calore. Più k_z è grande, più T^* è bassa; più il letto conduce bene il calore, più facilmente posso usare il modello semplificato (vale lo stesso caso se D è piccolo).

Più k_z è piccolo e D è grande, k_w è grande e si usa il modello bidimensionale.

Si usa un criterio pratico: $T^* < 0.1 \rightarrow$ modell monodimensionale
 $T^* > 0.5 \rightarrow$ modello bidimensionale

- REATTORI A LETTO FLUIDIZZATO : DIVERSE MODALITÀ DI FLUIDIZZAZIONE :



b) da momento di moto che il fluido cede alle particelle uguaglia il loro peso: è proprio questo la cond. di minimo fluidizzazione. da particelle galleggiano, vengono fluidizzate.

c) Avviene la fluidizzazione vera e propria: è omogenea. Il fluido è un liquido e il sistema costituito dal fluido e le particelle che si muovono al suo interno è omogeneo. È un sistema perfettamente miscelato (come un CSTR) con una distribuzione uniforme del liquido e delle particelle catalitiche.

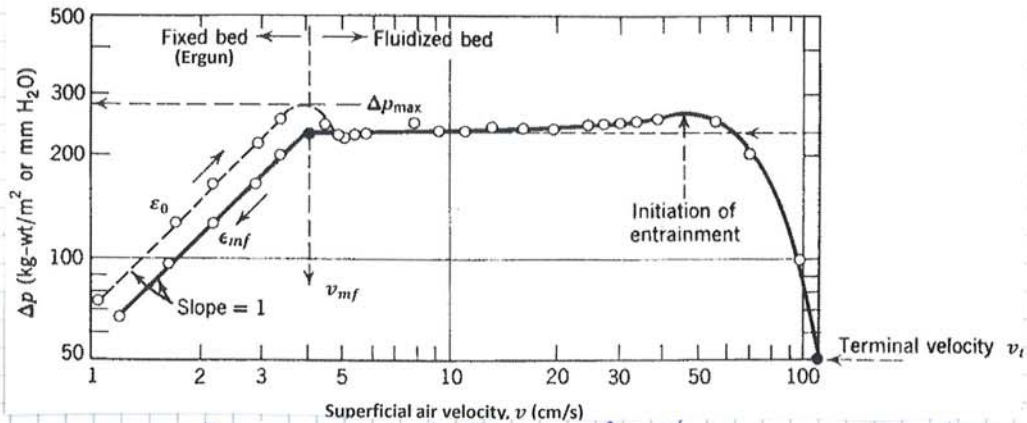
d) Il fluido è un gas; il letto si espande di meno rispetto a prima. Qui abbiamo una zona perfettamente miscelata e delle bolle di gas, molto veloci, che attraversano il letto; quindi ci sono 2 zone: una che contiene la maggior parte del catalizzatore sospeso in modo uniforme e una con queste bolle che hanno un minimo contributo del catalizzatore. Le bolle movimentano tutto, molto più di prima, ma creano una sorta di by-pass perché il reagente chiave contenuto nel gas, in parte resterà e contatto con le particelle e in parte esce dal reattore senza reagire. Non abbiamo un CSTR, ma un sistema miscelato con un grosso by-pass di reagente che viaggia nelle bolle.

e-f) Se il diametro diminuisce, le bolle diventano dei pistoni

Nello regime D le particelle sono più grandi, quindi sono richieste portate di gas più grandi, ma siamo comunque nel caso di fluidizz. a bolle.

- ANDAMENTO DELLE PERDITE DI CARICO.

Pressure drop versus gas velocity for a bed of uniformly sized sand particles.



de Δp crescono al crescere della velocità; raggiunto il massimo, si raggiungono le condizioni di minime fluidizzaz., in cui le qdm del fluido controbilanciano la forza peso del letto e quindi cambia il regime. de Δp sono costanti; il massimo nasce dal fatto che la porosità del letto fisso è un po' più bassa della porosità alle cond. di minime fluidizzaz. Quando parte via le particelle, cioè ho il trascinarsi, le Δp cominciano a diminuire. Supponiamo di aver fluidizzato il letto e di diminuire la velocità superficiale: considero la porosità ϵ_{mf} e torno indietro seguendo quella curva.

- CALCOLO DELLA MINIMA VELOCITA' di FLUIDIZZAZIONE (v_{mf}):

Alle condizioni di minime fluidizzaz. le forze d'attrito del fluido uguagliano il peso del letto di particelle.

$$(-\Delta p) \cdot S = S Z_{mf} (1 - \epsilon_{mf}) (\rho_s - \rho) g$$

Peso del letto: $\rho_s V_{pad} g$

$$V_p = (1 - \epsilon_{mf}) V = (1 - \epsilon_{mf}) S Z_{mf}$$

La spinta di Archimede è uguale al peso del fluido

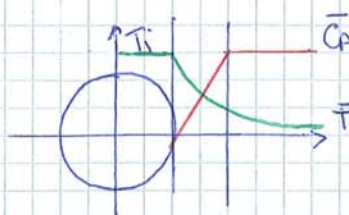
spostato dalle particelle: $(\rho_s - \rho) g \cdot V$

Se non è nota ϵ_{mf} , posso mettere la ϵ_0 del letto prima della fluidizzazione.

ESERCITAZIONE 4:

12/4/16

- ESERCIZIO 1:



$$\bar{C}_{A2} = \bar{C}_{A1} \exp\left(-\frac{\Delta z}{2e}\right) \rightarrow Y_{A2} = Y_{A1} \exp\left(-\frac{\Delta z}{2e}\right)$$

$$\bar{T}_2 = \bar{T}_1 + \Delta T_{ad} J_{A1} \quad J_{A1} = \frac{Y_{A1} - Y_{A2}}{Y_{A1}}$$

Se $\bar{M} \sim \text{cost}$, $\bar{C}_A \sim \frac{Y_A}{M_A}$

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta \tilde{H}_{rA}) \bar{C}_{A1}}{\rho_1 c_p}$$

$$\begin{cases} Y_{A2} = Y_{A1} \exp\left(-\frac{\Delta z}{2e}\right) \\ Y_{A3} = Y_{A2} \exp\left(-\frac{\Delta z}{2e}\right) \\ Y_{A4} = Y_{A3} \exp\left(-\frac{\Delta z}{2e}\right) \end{cases} \quad \begin{cases} \bar{T}_2 = \bar{T}_1 + \Delta T_{ad} J_{A1} \\ \bar{T}_3 = \bar{T}_1 + \Delta T_{ad} J_{A2} \\ \bar{T}_4 = \bar{T}_1 + \Delta T_{ad} J_{A3} \end{cases}$$

Stimare la conversione dell'NH₃ e la distribuzione della temp. in un bruciatore catalitico adiabatico; stimare la massima temp. raggiunta sulle quiglie.

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta \tilde{H}_{rA}) \bar{C}_{A1}}{\rho_1 c_p} = \frac{(-\Delta \tilde{H}_{rA}) Y_{A1}}{M c_p} = \frac{(-\Delta \tilde{H}_{rA}) Y_{A1}}{c_p} =$$

$$= \frac{226 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol} \cdot 0.11}{31.8 \text{ kJ/kmol} \cdot ^\circ\text{C}} = 782 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\frac{\Delta T_{ad}}{3} = 261 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$z = \frac{\dot{m}}{\rho S k_g a} = \frac{(\rho v) z}{k_g \rho / \rho v}$$

$$\frac{\Delta z}{2e} = \frac{k_g (a \Delta z) \rho}{\rho v} = k_g \rho \left(\frac{a \Delta z}{\rho v} \right)$$

$$k_g = f(T) \\ \rho = \frac{P \bar{M}}{RT}$$

Supponiamo $J_A = 1$:

1^a iterazione:

\bar{T}_1		\bar{T}_2		\bar{T}_3		\bar{T}_4	
60	$+ \frac{\Delta T_{ad}}{3}$	321		581		842	[°C]
	$\downarrow \frac{60 + 321}{2}$		$\downarrow \frac{321 + 581}{2}$		$\downarrow \frac{581 + 842}{2}$		
	190		451		711		[°C]

- ESERCIZIO 2:

Reattore isoterma a letto fisso



$R_A = -k' C_A^2$

$k' = 0,225 \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$

$\dot{m} = 20 \text{ mol/s}$

$P = 4 \text{ atm}$

$T = 550 \text{ K}$

$J_A = 75\%$

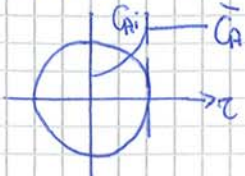
$r_p = 0,45 \text{ cm}$

$\rho_s = 0,85 \text{ g/cm}^3$

$D_e = 8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

$\rho_B = 0,60 \text{ g/cm}^3$

Valutare la massa di catalizzatore richiesta.



$C_{A_i} \sim \bar{C}_A$

$K_G \rightarrow +\infty$

$R_A^* = (1 - \epsilon_0) \eta R_{A_i} = - (1 - \epsilon_0) \eta k' \bar{C}_A^2$

$\eta = \frac{\tanh \psi'}{\psi'}$

Se $\psi' > 3$

$\eta = \frac{1}{\psi'}$

Se $R_A = -k' C_A^m$,

$\psi' = \frac{r_p}{D_e} \sqrt{\frac{3}{2} \frac{k' \bar{C}_A^m}{R}} = \frac{0,45}{8 \cdot 10^{-5}} \sqrt{\frac{3}{2} \frac{0,225 \cdot 10^6 \bar{C}_A}{10 \cdot 3}} = K \sqrt{\bar{C}_A}$

$K = 0,976 \text{ m}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$

$\left[\psi' = \frac{r_p}{D_e} \sqrt{\frac{m+1}{2} \frac{k' C_{A_i}^{m-1}}{R}} \right]$

$\dot{V} d\bar{C}_A = R_A^* S dz = -k' (1 - \epsilon_0) \frac{1}{K \sqrt{\bar{C}_A}} \bar{C}_A^2 S dz$

$\dot{V} d\bar{C}_A = - \frac{k' (1 - \epsilon_0)}{K} \bar{C}_A^{3/2} S dz$

$S dz = - \dot{V} \frac{d\bar{C}_A}{\bar{C}_A^{3/2}} \frac{K}{k' (1 - \epsilon_0)}$

$V = \int_0^z S dz = - \frac{\dot{V} K}{k' (1 - \epsilon_0)} \int_{\bar{C}_{A_i}}^{\bar{C}_{A_2}} \bar{C}_A^{-3/2} d\bar{C}_A$

$V = \frac{2 \dot{V} K}{k' (1 - \epsilon_0)} \left[\frac{1}{\sqrt{\bar{C}_{A_2}}} - \frac{1}{\sqrt{\bar{C}_{A_i}}} \right] =$

$= \frac{2 \dot{V} K}{k' (1 - \epsilon_0) \sqrt{\bar{C}_{A_i}}} \left[\frac{1}{\sqrt{1 - J_A}} - 1 \right]$

$\dot{m} = 20 \text{ mol/s}$

$P \dot{V} = \dot{m} R T$

$\dot{V} = \frac{\dot{m} R T}{P} = \frac{20 \cdot 0,082 \cdot 550}{4 \cdot 1000} = 0,2255 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$

$\dot{m}_{A_i} = 10 \text{ mol/s} = \bar{C}_{A_i} \cdot \dot{V}$

$\bar{C}_{A_i} = \frac{\dot{m}_{A_i}}{\dot{V}} = \frac{10}{0,2255} = 44,35 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$

- REATTORI A LETTO FLUIDIZZATO - MODELLAZIONE

19/4/16

(fluidizzazione a bolle):

I modelli ideali del reattore con flusso e pistone e di quello perfettamente miscelato sono inadeguati a descrivere il comportamento di un reattore fluidizzato a bolle; sono simili a basse velocità. Al crescere della velocità superficiale la prestazione del letto fluidizzato è inferiore a quella del CSTR. Abbiamo un gas che costeggia le particelle catalitiche, come nelle fluidizzazioni omogenee, per una grande fetta di gas attraverso il letto in forma di bolle.

Qual è il ruolo positivo delle bolle?

Esse viaggiano ad alte velocità, creano una forte miscelazione: ciò significa alti coeff. di scambio di materia e di temperatura, per cui possiamo dire che il sistema è isoterma e i fenomeni di trasporto esterni alla particella catalitica sono trascurabili rispetto alle cinetiche.

Lo svantaggio delle bolle è quello di creare una sorta di by-pass del sistema, cioè vi è una corrente di gas che attraversa il letto senza reagire o che reagisce poco.

Immaginiamo il gas alimentato dal basso con il reagente^A che reagisce con un gas non reagente sulla superficie del catalizzatore; se una parte di gas viaggia nelle bolle, in esse il contenuto catalitico è minimo

● e il gas nelle bolle bypassa il sistema reattivo perché viaggia attraverso le bolle e reagisce poco con i reagenti del catalizzatore. Questo spiega come la prestazione è inferiore a quella del CSTR, in termini di conversione relativa, perché nel CSTR tutto è distribuito uniformemente, invece ci saranno grandi volumi di reattore in cui la reazione non avviene, o in maniera inferiore.

- Per ricavare la conversione del nostro sistema, si considera un modello che si basa sullo studio fluidodinamico

● condotto da Davidson e Harrison nel 1963. Hanno studiato la fluidodinamica delle bolle nel letto fluidizzato. Una parte del gas occupa la parte esterna delle bolle, che sarebbe l'emulsione e abbiamo queste bolle che si