REATTORI CHIMICI ETEROGENEI

01/03/17

MASTER COPY
Tel. 050 831 2126
Cell. 388 9837745

CATA



fase (α) solida

fase (β) fluida (gas/liquida)

Reattori
- CATALITICI → - reagenti e prodotti ∈ β
  - catalizzatore ∈ α
- NON CATALITICI → reagenti appartenenti a fasi diverse

xes.
$$A_{(g)} + B_{(s)} \rightarrow C_{(g)} + D_{(s)}$$

Ese

xes → combustione del char

BIOMASSA → H_2O
→ Volatili
↓
CHAR

CHAR → Residuo spugnoso ricco in carbonio, che va incontro a combustione

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

↓
deve raggiungere per diffusione la superficie del char affinché reagisca.

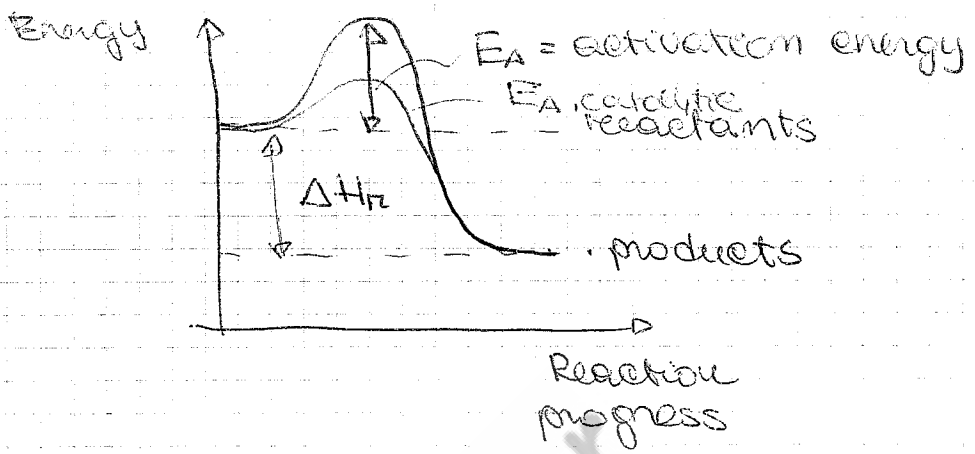
Usati per ie 75% dei processi chimici

Catalizzatori
- omogenei → il catalizzatore è nella stessa fase dei reagenti
  - Il contatto con i reagenti è ottimale
  - Bassa selettività
  - Necessaria separazione a valle → può essere molto costoso
- eterogenei
  - Biocatalizzatori (enzimi)

Il catalizzatore è in genere in fase solida (fase diversa da quella dei reagenti).
- Alta selettività
- No separazione a valle

↳ sono i più utilizzati

$$A + B \rightarrow C$$



Il catalizzatore abbassa l'energia di attivazione tramite la formazione di intermedi che hanno bisogno di una minore energia per formarsi -

$A + X \rightarrow AX$ $\quad X$ = catalizzatore

$B + X \rightarrow BX$

$AX + BX \rightarrow CX + X$

$CX \rightarrow C + X$

Quindi in questo modo favorisco la cinetica chimica

MASTER COPY
Tel. 080 831 21 26
Cell. 388 9837745

Esempio

$T = 773K$ $\quad N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

No catalyst $\rightarrow$ $E_A = +245\ KJ/mol$

catalyst (Pt) $\rightarrow$ $E_A = 130\ KJ/mol$

$$K_{CAT} = A \exp\left(-\frac{E_{A,CAT}}{RT}\right)$$

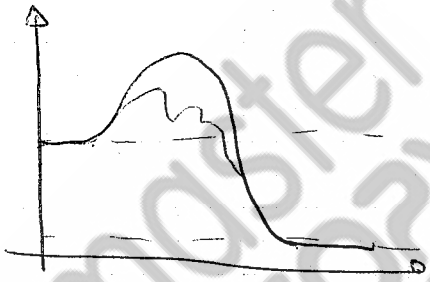
$$K_{N.CAT} = A \exp\left(-\frac{E_{A,N.CAT}}{RT}\right)$$

$$\frac{K_{CAT}}{K_{N.CAT}} = \exp\left(-\frac{E_{A,CAT} - E_{A,N.CAT}}{RT}\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{(130-245)\,\frac{kJ}{mol}\cdot 1000\,\frac{J}{kJ}}{8.314\,\frac{J}{mol\cdot K}\cdot 773\,K}\right)$$

$\frac{K_{CAT}}{K_{N.CAT}} = 6\cdot 10^{7}$ ⇝ la reazione si velocizza di $6\cdot 10^{7}$ volte.

Il catalizzatore può formare anche più intermedi:



MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 333 9837745

NB: le energie di reagenti e prodotti non cambiano. I catalizzatori influenzano solo la cinetica, non la TD → come conseguenza esso favorisce sia la reazione diretta che quella inversa. Può però favorire la formazione di un certo prodotto sulla base della sua selettività.

Esempio → marmitta catalitica dell'auto:

- completa la combustione, facendo reagire il $CO_{(g)}$ portandolo a $CO_{2(g)}$ tramite catalizzatore di Pt

$$CO_{(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{Pt} CO_{2(g)}$$

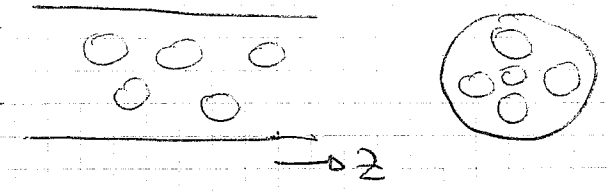
- riduce gli ingombranti, tramite cat. di Rodio

$$NO_x \xrightarrow[Rh]{} N_{2(g)} + O_{2(g)}$$

BILANCI IN REATTORE TUBOLARE ETEROGENEO

β = fase fluida

δ = fase solida



$A \rightarrow B$

$$V = V_\beta + V_\delta$$

Volume totale del reattore

$$1 = \frac{V_\beta}{V} + \frac{V_\delta}{V}$$

ε_β = GRADO DI VUOTO ∫ è la frazione volumetrica della fase fluida

ε_δ = GRADO DI PIENO ∫ è la frazione volumetrica della fase solida

$$\boxed{\varepsilon_\beta + \varepsilon_\delta = 1}$$

MASTER COPY
Tel. 050 831 2126
Cell. 388 9837745

Variabili di interesse → v_z, C_A, T, ...

v_z velocità del fluido

C_A concentrazione del reagente

Sono variabili relative alla fase fluida

Occorre definire proprietà medie se non conosciamo dispersione:

CONCENTRAZIONE MEDIA DI FASE

$$\langle C_A \rangle = \frac{1}{V_{V_\beta}} \int_{V_\beta} C_A \, dV = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} C_A \, dV$$

VELOCITÀ MEDIA DI FASE

$$\langle \bar{v}_z \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \bar{v}_z \, dV$$

TEMPERATURA MEDIA DI FASE

$$\langle T \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} T \, dV$$

~~Una velocità media è più~~

Le proprietà medie sono più piccole del valore reale, perché si media su tutto il volume, ma sono utili proprio perché si riferiscono a tutto il volume.

Un'altro metodo è quello di definire delle variabili medie di FASE INTRINSECA ^{0}

$$\langle C_A \rangle^\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{V_\beta} C_A dV$$

$$\langle v_z \rangle^\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{V_\beta} v_z dV$$

$$\langle T \rangle^\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{V_\beta} T dV$$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Si fa la media solo dove effettivamente si ha quella proprietà, quindi il valore della media rispecchia il valore reale

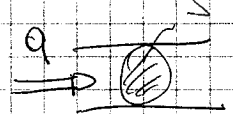
Per passare da una media all'altra moltiplico e divido la media di fase per V_β, sapendo che $V_\beta / V = \varepsilon_\beta$ e ottengo:

$$\langle C_A \rangle = \varepsilon_\beta \langle C_A \rangle^\beta$$

$$\langle v_z \rangle = \varepsilon_\beta \langle v_z \rangle^\beta$$

$$\langle T \rangle = \varepsilon_\beta \langle T \rangle^\beta$$

Esempio



Posso subito calcolare

$$\langle v_z \rangle = \frac{q}{S}$$

ossia la velocità che si avrebbe se il reattore fosse vuoto.

Essendoci particelle (e solidi), $\langle v_z \rangle$ differisce dalla velocità reale