Introduzione

$$a_{\beta\sigma} = \frac{S_{particelle}}{V_{particelle}} \frac{V_{particelle}}{V_{reattore}} = \frac{\alpha}{d_p}(1-\varepsilon^{\beta}) = \frac{1}{L}(1-\varepsilon^{\beta})$$

Dove il parametro α vale 6 per particelle sferiche, 4 per particelle cilindriche e 1 per particelle laminari.

$$Bilancio\ PFR \qquad v^{\beta}\frac{dc_A{}^{\beta}}{dz} = (-r_A{}^{\beta\sigma})$$

$$Bilancio\ CSTR \qquad q^{\beta}\left(c_{A0}{}^{\beta} - c_A{}^{\beta}\right) = \left(-r_A{}^{\beta\sigma}\right)V$$

$$Reattore\ adiabatico \qquad T = T_0 + \beta\, x_A \qquad con \qquad \beta = \frac{(-\Delta H_r)\, c_{A0}}{\rho\, c_P}$$

Catalizzatori non porosi

$$r_A{}^{\beta\sigma} = k_g\, a_{\beta\sigma}\left(c_A{}^{\beta} - c_A{}^{\beta\sigma}\right) = K_T{}^{\beta}\,\eta_e\left(c_A{}^{\beta}\right)^n$$

Caso isotermo

$$Da = \frac{K_T{}^{\beta}\,(c_A{}^{\beta})^{n-1}}{k_g\, a_{\beta\sigma}} \qquad \eta_{e_{iso}} = \frac{c_A{}^{\beta\sigma}}{c_A{}^{\beta}} \qquad \eta_{e_{iso}} = \left(1 - Da\eta_{e_{iso}}\right)^n$$

Caso con effetti termici

$$\eta_e = \frac{K_{T\beta\sigma}\, c_A{}^{\beta\sigma}}{K_{T\beta}\, c_A{}^{\beta}} \qquad \eta_e = \exp\left(\varepsilon_0\left(1-\frac{1}{t}\right)\right)(1 - Da\eta_e)^n$$

$$t = \frac{T_{\beta\sigma}}{T_{\beta}} = 1 + \beta_e\, Da\, \eta_e \qquad \beta_e = \frac{(-\Delta H_r)\, c_A{}^{\beta}}{\rho\, c_P\, Le^{2/3}\, T^{\beta}}$$

Catalizzatori porosi

$$r_A{}^{\gamma} = k_g\, a_{\beta\sigma}\left(c_A{}^{\beta} - c_A{}^{\beta\sigma}\right) = \varepsilon_{\sigma}\, K'_T{}^{\beta}\,\eta_0\left(c_A{}^{\beta}\right)^n$$

Caso isotermo

$$\Phi = L\sqrt{\frac{K'_T{}^{\beta}}{D_{eff}}\frac{n+1}{2}(c_A{}^{\beta\sigma})^{n-1}} \qquad c_A{}^{\beta\sigma} = \frac{c_A{}^{\beta}}{1 + \frac{\Phi^2\,\eta_{i,iso}}{Bi_m}\frac{2}{n+1}}$$

$$\eta_{i,iso} = \frac{tanh\Phi}{\Phi} \qquad \eta_0 = \frac{\eta_{i,iso}}{1 + \frac{\Phi^2\,\eta_{i,iso}}{Bi_m}\frac{2}{n+1}} \qquad Bi_m = \frac{k_g\, L}{D_{eff}}$$

master COPY COPISTERIA

Regime	Chimico	Diffusivo Interno	Diffusivo Esterno
Condizioni	$\Phi \ll 1, Bi_m \gg 1$	$\Phi > 3, Bi_m \gg 1$	$Bi_m \ll 1$
$\eta_{0,iso}$	1	$\frac{1}{\Phi}$	$\frac{n+1}{2}\frac{Bi_m}{\Phi^2}$
n app	n	$\frac{n+1}{2}$	1
	Ea app	Ea	Ea/2

Caso con effetti termici (ipotesi caso gas-solido, con particella isoterma)

$$\Phi = \Phi_0 exp\left(\frac{\varepsilon_0}{2}\left(1-\frac{1}{t}\right)\right) \qquad \eta_0 = \frac{\eta_{i,iso}}{1+\frac{\Phi^2\,\eta_{i,iso}}{Bi_m}\frac{2}{n+1}} exp\left(\varepsilon_0\left(1-\frac{1}{t}\right)\right)$$

$$t = \frac{T_{\beta\sigma}}{T_\beta} = 1 + \beta_e\, Da\, \eta_0 \qquad Da = \frac{K'_{T\beta}\,(c_A{}^\beta)^{n-1}}{k_g\, a_{\beta\sigma}} \qquad \beta_e = \frac{(-\Delta H_r)\, c_A{}^\beta}{\rho\, c_P\, Le^{2/3}\, T^\beta}$$

Reattore isotermo con effetti termici

- Se conosco x_A, calcolo η_0 a ingresso e uscita dal reattore con due calcoli iterativi, ipotizzando t. Calcolo poi η_0 medio tra ingresso e uscita e vado a integrare il bilancio per il calcolo di L.
- Se conosco L, vado a calcolare η_0 alla sezione di ingresso del reattore con un calcolo iterativo, ipotizzando t. Dopodichè, per la sezione di uscita, ipotizzo x_A e t e risolvo il calcolo iterativo per calcolare η_0. Calcolo poi $K\eta_0$ medio tra ingresso e uscita e vado a integrare il bilancio per il calcolo di x_A.

Disattivazione catalitica

$$\alpha = \frac{c_s(t) - c_s(0)}{c_s(0)} \qquad F = \frac{r_A(t)}{r_A(0)} < 1$$

Modelli LHHW

1. Adsorbimento reagenti
2. Reazione superficiale
3. Desorbimento prodotti

Ipotesi possibili:

- Stadio controllante SR: le velocità degli altri stadi si assumono nulle
- Reazione irreversibile: la k della reazione diretta è >> della k della reazione inversa
- Reagente poco adsorbito: le k delle reazioni di adsorbimento sono <<1.

Reazioni Gas-Liquido

$$J_A = k_g\, a_{\beta\sigma}\left(P_A{}^{\sigma} - P_A{}^{\beta\sigma}\right) = k_{l0}\, E\, a_{\beta\sigma}\left(c_A{}^{\beta\sigma} - c_A{}^{\beta}\right) = K_g\, a_{\beta\sigma}\left(P_A{}^{\sigma} - P_A{}^{\beta *}\right)$$

$$con\ P_A{}^{\beta *} = H\, c_A{}^{\beta} \qquad e \qquad P_A{}^{\beta\sigma} = H\, c_A{}^{\beta\sigma}$$

$$\Phi_A = \frac{\sqrt{D_A\, K\, c_B{}^{\beta}}}{k_{lo}} \qquad E_i = 1 + \frac{D_B c_B{}^{\beta}}{b\, D_A c_A{}^{\beta\sigma}} \qquad \frac{1}{Kg} = \frac{1}{Rg} + \frac{H}{E R_{lo}}$$

Se kg>>1, posso assumere che i gradienti in fase gassosa siano piatti e dunque che:

$$P_A{}^{\sigma} = P_A{}^{\beta\sigma} \quad da\ cui \quad c_A{}^{\beta\sigma} = \frac{P_A{}^{\sigma}}{H}$$

Altrimenti, devo scrivere il bilancio all'interfaccia G-L:

$$k_g\, a_{\beta\sigma}\left(P_A{}^{\sigma} - P_A{}^{\beta\sigma}\right) = k_{l0}\, E\, a_{\beta\sigma}\, c_A{}^{\beta\sigma} = \frac{k_{l0}\, E}{H}\, a_{\beta\sigma}\, P_A{}^{\beta\sigma} \qquad da\ cui \qquad P_A{}^{\beta\sigma} = \frac{P_A{}^{\sigma}}{1 + \frac{k_{l0}\, E}{k_g\, H}}$$

Procederò con un calcolo iterativo: ipotizzo $c_A{}^{\beta\sigma}$, calcolo Φ_A, E_i e quindi E; quindi verifico $c_A{}^{\beta\sigma}$ con il bilancio all'interfaccia.

Bilanci PFR

$$A\beta: \quad v^{\beta}\frac{dc_A}{dz} = -r_A + J_A$$

$$B\beta: \quad v^{\beta}\frac{dc_B}{dz} = -b\, r_A$$

$$A\sigma: \quad \frac{d(v^{\sigma} y_A)}{dz} = -J_A$$

Bilanci CSTR

$$A\beta: \quad q^{\beta}(c_A - c_{A0}) = -r_A{}^{*} V_L + J_A{}^{*} V_L$$

$$B\beta: \quad q^{\beta}(c_B - c_{B0}) = -b\, r_A{}^{*} V_L$$

$$A\sigma: \quad q^{\sigma}(y_A - y_{A0}) = +J_A{}^{*} V_L$$

Bilanci SemiBatch

$$A\beta: \quad \frac{dc_A}{dt} = -r_A{}^{*} + J_A{}^{*}$$

$$B\beta: \quad \frac{dc_B}{dt} = -b\, r_A{}^{*}$$

$$A\sigma: \quad V^{\sigma}\frac{dc_A}{dt} = -J_A{}^{*} V_L + liq\ y_A{}^{in}$$

Regime	Condizioni	E
IA - Istantaneo	$\Phi_A > 10E_i$	$E = E_i$
IAB - Veloce	$\frac{E_i}{2} < \Phi_A < 10E_i$	$E = \frac{\Phi_A\sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}}}{tanh\left(\Phi_A\sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}}\right)}$
IB - Pseudo I Ordine	$3 < \Phi_A < \frac{E_i}{2}$	$E = \Phi_A$

master COPY COPISTERIA 050/8312126 388/9837745

Riassunto Teoria

DISATTIVAZIONE CATALITICA

○ Si ha che $k = k^* C_{s0}$ dove C_{s0} è la concentrazione dei centri attivi totali. A causa della disattivazione catalitica però $C_{s0} = C_{s0}(t)$ e k varierà nel tempo.

Fenomeni – Invecchiamento
– Avvelenamento
– Coking (no disatt. uniforme) ⇒ superficiale

Frazione siti attivi avvelenati $\alpha = \dfrac{C_s(t=0) - C_s(t)}{C_s(t=0)}$

○ Attività del catalizzatore $F = \dfrac{\langle -r_A \rangle (t)}{\langle -r_A \rangle (t=0)}$

L'avvelenamento è una disattivazione uniforme solo in regime chimico.

(1) Regime chimico $\phi \ll 1 \rightarrow \eta_i \rightarrow 1$

$$r_A = k \eta_i C_{A\,por} = k^* C_{s0} \eta_i \langle C_A \rangle_{por}$$

$$r_A(t) = k^* C_{s0}(t) \eta_i \langle C_A \rangle_{por} = \frac{k^* C_{s0}(t=0)}{k(t=0)} (1-\alpha) \eta_i \langle C_A \rangle_{por}$$

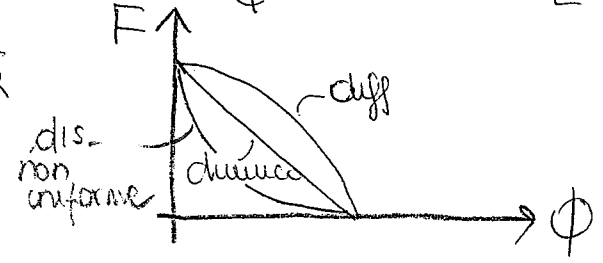
$$r_A(t) = k(t=0)(1-\alpha) \eta_i \langle C_A \rangle_{por} = k(t=0)(1-\alpha) \langle C_A \rangle_{por}$$

○ $\dfrac{r_A(t)}{r_A(t=0)} = 1-\alpha \Rightarrow F = (1-\alpha)$ [lineare]

(2) Regime diffusivo interno: $\phi > 3$ $\eta_i = \dfrac{1}{\phi}$

$$r_A = k \cdot \frac{1}{\phi} \langle C_A \rangle_{por} = k(t=0)(1-\alpha) \frac{1}{\phi} \langle C_A \rangle_{por} = \frac{\sqrt{k^*(1-\alpha)}\sqrt{D_{eff}}}{L} \langle C_A \rangle_{por}$$

$$\frac{r_A(t)}{r_A(t=0)} = F = \sqrt{1-\alpha}$$



○ La disattivazione interessa la zona più esterna! Lì si scrivono solo le equazioni della diffusione e non si ha reazione chimica.