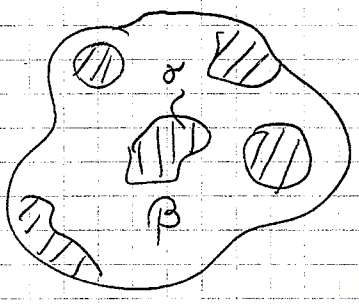
4/03/2013

INGEGNERIA delle REAZIONI CHIMICHE II

Si tratteranno i reattori ETEROGENEI (più fasi)

Considero un reattore riempito con un LETTO di PARTICELLE.

Chiameremo con β → la fase FLUIDA (gas o liquido)



σ → la fase SOLIDA

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Si possono avere:

1] REATTORI CATALITICI

Il catalizzatore è solitamente SOLIDO e quindi si troverà in fase σ mentre reagenti e prodotti saranno in fase β.

2] REATTORI NON CATALITICI:

Si usano quando prodotti e reagenti sono in fasi diverse:

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

Ad esempio l'ossidazione del CHAR.

Quando brucio il carbone parte reagisce con l'aria e va in fase gas e parte resta solida (un composto carbonioso grezzo)

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

AFFRONTEREMO

- Reattori catalitici con CATALIZZATORI NON POROSI (il catalizzatore è supportato sulla superficie del solido)
- Reattori catalitici con catalizzatore POROSI (il catalizzatore può essere anche nei pori)
- Reattori ETEROGENEI GAS / liquido (il catalizzatore è supportato sul solido).

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

CATALIZZATORI

Sono sostanze che partecipano alla reazione in modo da alterare il meccanismo di reazione e portare ai prodotti con minor energia di attivazione.
Se ho:

$A + B \rightarrow C$ che è sfavorita perché ha E_{att} troppo alta posso usare un catalizzatore (X) che modifica il meccanismo di reazione.

Aggiungo X:

$A + X \rightarrow AX$

$B + X \rightarrow BX$

$AX + BX \rightarrow C + 2X$

A e B sono in fase β mentre il catalizzatore è solido (quindi fase σ). Si avrà un meccanismo di trasporto della specie reagente dal bulk di gas alla superficie del solido fino all'interfaccia con il catalizzatore. Si ha quindi un meccanismo di trasporto da β a σ e poi una volta reagito si ha un altro STEP di trasporto dei prodotti da σ a β.

I catalizzatori solidi sono i più comuni ma possono esistere anche catalizzatori OMOGENEI cioè che si trovano in fase p come i reagenti.

I catalizzatori ETEROGENEI in fase σ sono i più importanti e i più usati perchè si separano meglio dai prodotti e si possono recuperare.

I CATALIZZATORI modificano il meccanismo della REAZIONE ma NON LA SUA TERMODINAMICA.

Quindi i catalizzatori favoriscono sia la reazione diretta che quella inversa perchè non modificano la Keq.

I catalizzatori permettono di accelerare reazioni che sarebbero state molto sfavorite:

ES (IDROGENAZIONE dell'etilene):

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

$$(-r_{C_2})_{\text{NON CATALITICA}} = 10^{27} \exp\left(\frac{-43000}{RT}\right) \cdot P_{H_2}$$ (E_{att})

$$(-r_{C_2})_{\text{CATALITICA}} = 2 \cdot 10^{27} \exp\left(\frac{-13000}{RT}\right) \cdot P_{H_2}$$

facendo il rapporto:

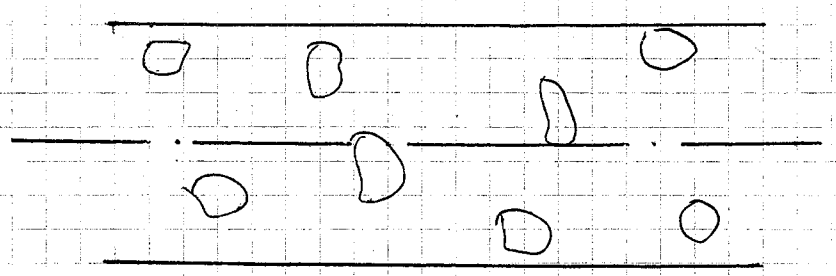
$$\frac{(-r_{C_2})_{cat}\ (a\ 600°C)}{(-r_{C_2})_{\text{NON cat}}} \simeq 10^{11}$$

Quindi accelerano tantissimo la reazione anche a T più basse.

Un problema importante dei catalizzatori è che si AVVELENANO.

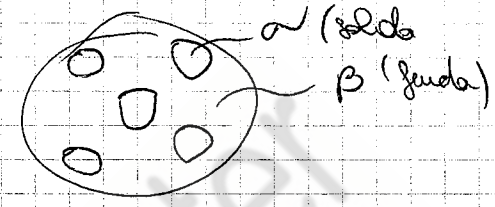
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

CONSIDERO UN LETTO di PARTICELLE IN UN REATTORE TUBOLARE ETEROGENEO.



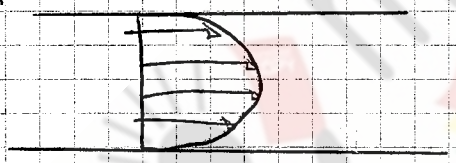
Ho le particelle di catalizzatore

In sezione →



$A + B \rightarrow C$

Nel reattore la C_A varierà punto per punto.
Se ho un tubo vuoto il profilo di $\vec{v}$ sarà di tipo Poiselle:



Nel caso di reattore con reazione la $\vec{v}$ cambierà così come la T e le altre variabili saranno diverse punto per punto.
Devo fare dei bilanci e devo definire le variabili C_A, v_z e T che sono diverse fra fase solida e fase fluida.
Se considero un ELEMENTO V del reattore questo sarà composto da V appartenente alla fase fluida e parte di volume apparterrà alla fase solida.

$$V = V_\beta + V_\alpha$$

$$\varepsilon_\beta = \text{GRADO di VUOTO} = \frac{V_\beta}{V}$$

ε_σ = GRADO di PIENO = $\frac{V_\sigma}{V}$

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

Si parla di MEDIA STATISTICA cioè una media non influenzata dalla posizione o dalla grandezza dell'elemento di reattore che considero.

Si hanno 2 modi per definire le variabili medie:

(1) Si considera il REATTORE COMPLETAMENTE VUOTO (senza particelle solide)

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

perché A è solo in fase β

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

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

Quindi considerando il reattore privo di particelle SOLIDE ottengo una C_A minore rispetto a quella reale perché ho una quantità di A considerata rispetto a TUTTO il V del reattore mentre in realtà A occupa solo V_β.

Anche le altre grandezze sono minori.

Ad esempio:

$$\langle v_z \rangle = \frac{q_0}{S}$$ dove q_0 è la portata all'ingresso

e considero S come se fosse vuota (senza fase σ)