

Bilanci di materia con reazione chimica

1. Bilancio di materia

Il bilancio di materia traduce in forma matematica il principio fisico di conservazione della materia. Consideriamo un generico *volume di controllo* (Figura 1), cioè una regione dello spazio delimitata da una superficie chiusa: può trattarsi, ad esempio, di un reattore chimico, o di un sistema biologico (il corpo umano). Rispetto al mondo esterno vi potranno essere scambi di materia entrante ed uscente. Ovviamente, se la quantità di materia entrante in un certo tempo è superiore a quella uscente nello stesso tempo, materia si accumulerà all'interno del volume. Il principio di conservazione della materia può quindi essere genericamente espresso come

$$m_{IN} - m_{OUT} = m_{ACC} \quad (1.1)$$

La quantità di materia entrante o uscente dal volume di controllo è esprimibile attraverso la *portata massica*, W , cioè la quantità di massa entrante/uscente per unità di tempo. Le dimensioni di W saranno quelle di una massa diviso per tempo (M/T), le sue unità di misura saranno quindi Kg/s, oppure lb/hr, eccetera.

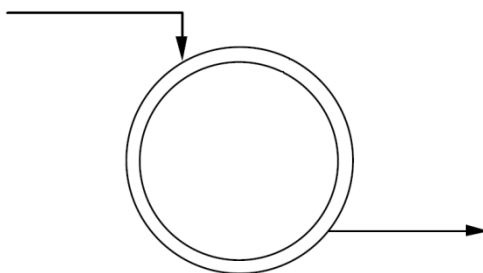


Figura 1

Per rendere la (1.1) il più generale possibile riferiamoci ad un piccolo intervallo di tempo dt . La massa entrante in tale intervallo di tempo sarà $W_{IN}dt$, quella uscente sarà $W_{OUT}dt$, e l'accumulo di massa sarà dato dalla differenza tra la massa presente nel volume al tempo $t+dt$ e quella presente al tempo t . Quindi, per un intervallo di tempo piccolo a piacere la (1.1) diventa:

$$W_{IN}dt - W_{OUT}dt = m(t+dt) - m(t) \quad (1.2)$$

Dividendo per dt e passando al limite per dt tendente a zero si ottiene:

$$W_{IN} - W_{OUT} = \frac{dm}{dt} \quad (1.3)$$

La (1.3) rappresenta in forma generale l'espressione del *bilancio di materia macroscopico*, cioè scritto rispetto ad un volume di controllo finito.

Versioni più particolari ma utili della (1.3) possono essere ottenute facendo alcune ipotesi semplificative. Una di esse è quella di considerare che la materia in oggetto sia un *fluido incompressibile*, cioè un liquido o un gas di densità costante. In questo caso la portata massica può essere espressa dal prodotto della densità (appunto costante) per la *portata volumetrica*, Q (dimensioni L^3/T , unità di misura l/s, $cm^3/anno$, eccetera), cioè la quantità di volume entrante o uscente per unità di tempo. Vista la costanza della densità la (1.3) diventa:

$$Q_{IN} - Q_{OUT} = \frac{dV}{dt} \quad (1.4)$$

dove V è il volume del sistema. In condizioni stazionarie le (1.3) e (1.4) si riducono a

$$W_{IN} = W_{OUT} \quad (1.5)$$

$$Q_{IN} = Q_{OUT} \quad (1.6)$$

Nel caso in cui all'interno del volume di controllo avvenga una reazione chimica il principio di conservazione della materia viene ovviamente rispettato, ma la quantità di ciascuna specie chimica viene aumentata o diminuita a causa della reazione. Così, il bilancio di materia per una specifica specie chimica va scritto come:

$$W_{i,IN} - W_{i,OUT} + m_{i,gen} = \frac{dm_i}{dt} \quad (1.7)$$

Nella (1.7) il pedice i sta ad indicare che le quantità si riferiscono alla i -ma specie chimica, mentre il termine $m_{i,gen}$ rappresenta la massa della specie chimica comparsa (la quantità è positiva) o scomparsa (quantità negativa) per unità di tempo a causa della reazione chimica. E' ovvio che la somma membro a membro dei bilanci (1.7) per tutte le specie chimiche restituisce il bilancio globale (1.3) in quanto si ha:

$$\sum_i m_{i,gen} = 0 \quad (1.8)$$

I bilanci di materia sulle singole specie chimiche possono anche essere scritti in termini molari. Se con N_i indichiamo genericamente il numero di moli per unità di tempo di una specie chimica il bilancio molare, con ovvio significato dei simboli, può essere scritto:

$$N_{i,IN} - N_{i,OUT} + N_{i,gen} = \frac{dN_i}{dt} \quad (1.9)$$

Il bilancio globale può ancora una volta essere riottenuto moltiplicando ciascuna delle (1.9) per il corrispondente peso molecolare M_i e sommando su tutte le specie chimiche:

$$\sum_i M_i N_{i,IN} - \sum_i M_i N_{i,OUT} + \sum_i M_i N_{i,gen} = \sum_i \frac{dM_i N_i}{dt} \quad (1.10)$$

e osservando che:

$$\sum_i M_i N_{i,gen} = \sum_i m_{i,gen} = 0 \quad (1.11)$$

2. Riempimento e svuotamento di serbatoi

Come primo esempio dei bilanci di materia appena presentati consideriamo la situazione in cui vogliamo riempire, o svuotare un serbatoio. Si consideri, a questo scopo, un serbatoio provvisto di un ingresso (ad esempio un condotto di immissione) ed un'uscita (ad esempio, un foro di scarico) come schematizzato in Figura 2. Il serbatoio riceve può ricevere in ingresso una portata Q_{in} di liquido (incomprimibile) e/o scaricare in uscita una portata Q_{out} dello stesso fluido. In qualunque istante di tempo, sia $h(t)$ l'altezza del liquido nel serbatoio che, per semplicità, supponiamo di sezione trasversale di area costante S . Se H è l'altezza complessiva del serbatoio, il suo volume totale sarà pari a $V_{tot} = SH$, mentre in ogni istante di tempo il volume occupato dal liquido sarà $V = Sh$

Un primo caso è quello nel quale il serbatoio, inizialmente vuoto e con l'uscita tappata, viene alimentato da una portata in ingresso costante e pari a Q . Ovviamente In queste condizioni, il bilancio di materia (1.4) diventa:

$$Q = \frac{dV}{dt} \quad (2.1)$$

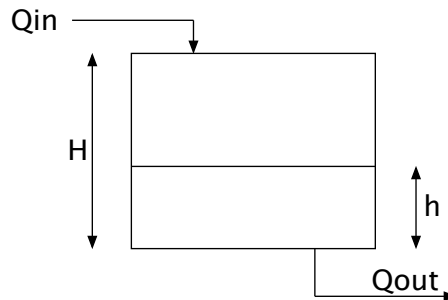


Figura 2

La (2.1) è una equazione differenziale ordinaria del primo ordine che può essere integrata utilizzando la condizione iniziale:

$$V = 0 \text{ per } t = 0 \quad (2.2)$$

L'integrazione della (2.1) per semplice separazione di variabili fornisce, con la condizione iniziale (2.2), la semplice soluzione:

$$V(t) = Qt \quad (2.3)$$

cioè il volume di liquido nel reattore aumenta in maniera direttamente proporzionale al tempo. In particolare, il tempo necessario al completo riempimento del reattore, τ , sarà dato da:

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (2.4)$$

Ovviamente, se la portata in ingresso non è costante ma variabile nel tempo, l'equazione differenziale che descrive il riempimento sarà sempre il bilancio (2.1), ma la soluzione sarà analiticamente diversa e dipenderà dalla specifica forma analitica per la funzione $Q(t)$.

Analizziamo ora il caso dello svuotamento: il serbatoio è inizialmente completamente pieno di liquido, e al tempo zero viene aperto il foro di scarico. Vogliamo determinare il tempo svuotamento del serbatoio e, più in generale, l'andamento del volume del serbatoio nel tempo. Anche in questo caso l'equazione di bilancio è in generale la (1.4). Tuttavia, mancando il termine di entrata, essa assumerà la forma:

$$-Q = \frac{dV}{dt} \quad (2.5)$$

dove questa volta Q è la portata di uscita. Al contrario del caso precedente, dove è l'operatore a stabilire la portata di ingresso, costante o variabile del tempo, nel caso dello svuotamento la portata di uscita dipende dalle condizioni del sistema. In particolare, è facile dimostrare che la portata in

uscita è funzione del *battente* di liquido presente nel serbatoio, cioè dalla altezza del liquido $h(t)$. In particolare si ha:

$$Q = s\sqrt{2gh} = \frac{\pi d^2}{4}\sqrt{2gh} \quad (2.6)$$

dove s è l'area del foro di uscita e d il suo diametro (nel caso, generalmente più diffuso, di un foro a sezione circolare. Inoltre, tenendo presente che il volume di liquido può essere espresso dal prodotto della sezione del serbatoio per il battente, la (2.5) diventa:

$$-s\sqrt{2gh} = S\frac{dh}{dt} \quad (2.7)$$

La (2.7) è di nuovo una equazione differenziale del primo ordine, questa volta nell'incognita $h(t)$, da integrare con la condizione iniziale:

$$h = H \text{ per } t = 0 \quad (2.8)$$

Anche in questo caso la soluzione dell'equazione è facilmente ottenibile per variabili separabili. Si ottiene:

$$\sqrt{h} = \sqrt{H} - \frac{1}{2} \frac{s}{S} \sqrt{2gt} \quad (2.9)$$

Dalla (2.9), lineare in t , si ricava subito il tempo di svuotamento, t^* , cioè il tempo corrispondente ad $h=0$:

$$t^* = \frac{\sqrt{H}}{\frac{1}{2} \frac{s}{S} \sqrt{2g}} \quad (2.10)$$

L'andamento nel tempo dell'altezza di liquido nel serbatoio (ovviamente proporzionale al volume) è invece dato da:

$$h = \left(\sqrt{H} - \frac{1}{2} \frac{s}{S} \sqrt{2gt} \right)^2 \quad (2.11)$$

3. II CSTR

Il più semplice reattore chimico che opera in continuo è rappresentato dal CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor), ovvero da un recipiente continuamente agitato che viene alimentato da una certa portata di fluido contenente i reagenti producendo in uscita una corrente da cui fuoriescono i prodotti di reazione (Figura 3).

Il CSTR è un reattore *ideale* nel senso che rappresenta un modello idealizzato di reattore. L'ipotesi fondamentale del modello è che l'agitazione garantisca condizioni uniformi all'interno del reattore: tutte le proprietà (densità, temperatura, concentrazione delle specie chimiche) sono costanti

in tutti i punti del reattore. Come logica conseguenza le proprietà della corrente di uscita risultano uguali a quelle che si hanno nel reattore.

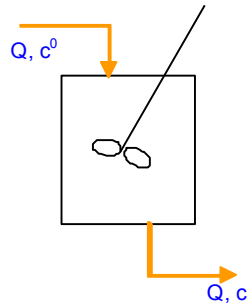


Figura 3

Studiamo il comportamento del CSTR nel caso semplice in cui il fluido circolante sia incomprimibile e si verifichino condizioni stazionarie. Supponiamo inoltre che nel CSTR avvenga la reazione:



con cinetica elementare del I ordine. Un bilancio molare sulla specie chimica A fornisce:

$$Qc_A^0 - Qc_A - kc_AV = 0 \quad (3.2)$$

Nella (3.2) Q è la portata volumetrica circolante (uguale in ingresso e in uscita come indicato dal bilancio globale (1.6), c_A^0 e c_A sono le concentrazioni volumetriche (dimensioni moli/L^3 , unità di misura ad esempio moli/l) in ingresso e in uscita rispettivamente. Per quanto detto c_A è anche la concentrazione all'interno del reattore e per questo compare nel termine di generazione.

La (3.2) può essere elaborata in termini più generali definendo alcune grandezze fondamentali per il reattore: il *grado di avanzamento* x :

$$x = \frac{c_A^0 - c_A}{c_A^0} = 1 - \frac{c_A}{c_A^0} \quad (3.3)$$

che rappresenta il numero di moli di A reagite per unità di tempo nel reattore rispetto a quelle entranti; il *tempo di riempimento* τ :

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (3.4)$$

τ deve il suo nome al fatto che è proprio il tempo necessario alla portata Q per riempire il volume V inizialmente vuoto. Esso rappresenta anche il tempo speso mediamente da una particella di fluido nel reattore.

Con le definizioni (3.3) e (3.4) la (3.2) può essere scritta come:

$$x = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad (3.5)$$

La (3.5) rappresenta l'equazione del CSTR nella sua forma di *verifica* nel senso che permette di verificare quale sia il grado di conversione di un reattore di dimensioni e portata assegnate. La corrispondente versione di *progetto* è:

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{x}{1-x} \quad (3.6)$$

La (3.6) permette di progettare il CSTR (ad esempio determinare il volume nota che sia la portata) a partire dal valore richiesto di grado di conversione.

La (3.5) si presta ad un'ulteriore semplificazione e generalizzazione nel momento in cui si definisca il seguente gruppo adimensionale:

$$Da = \frac{kVc_A^0}{Qc_A^0} = k \frac{V}{Q} \quad (3.7)$$

Il *numero di Damköhler* definito dalla (3.7) rappresenta fisicamente il rapporto fra la velocità massima di reazione del reagente studiato e la velocità convettiva dello stesso in ingresso al reattore. Esso rappresenta anche il rapporto tra due tempi caratteristici: $1/k$, tempo caratteristico della reazione chimica, e V/Q , tempo caratteristico del reattore.

Il numero di Damköhler permette di riscrivere la (3.5) in termini completamente adimensionali:

$$x = \frac{Da}{1+Da} \quad (3.8)$$

La (3.8) rappresenta la versione più semplice dell'equazione del CSTR. Da essa risulta che il funzionamento del reattore è completamente descritto da una equazione che lega tra loro solo due quantità adimensionali, x e Da .

Da , quindi, fornisce una rapida stima del funzionamento del CSTR. In un reattore ben progettato, tipicamente $Da \cong 1$ o al più $Da > 1$. Infatti se $Da \ll 1$ il tempo di permanenza è trascurabile rispetto al tempo caratteristico di reazione e quest'ultima non procede, dando origine a basse conversioni. Al contrario, per $Da \gg 1$ il tempo caratteristico della reazione chimica supera di gran lunga il tempo di riempimento, la reazione procede con un elevato grado di conversione ma a scapito di dimensioni inutilmente grandi del reattore, che quindi non funziona in maniera ottimale.

Le stesse considerazioni qualitative fatte sinora valgono anche quando la cinetica non è di primo ordine, il cambiamento riguarda soltanto la forma analitica della soluzione. Ad esempio nel caso di una reazione con cinetica del II ordine:



il bilancio di materia sul componente A diventa:

$$Qc_A^0 - Qc_A - kc_A^2V = 0 \quad (3.10)$$

In termini di grado di avanzamento la (3.10) fornisce:

$$x = \frac{(1+2Da) - \sqrt{1+4Da}}{2Da} \quad (3.11)$$

o, in termini di tempo di riempimento:

$$\tau = \frac{x}{kc_A^0(1-x)^2} \quad (3.12)$$

In questo caso il numero di Damköhler è dato da:

$$Da = kc_A^0 \frac{V}{Q} = kc_A^0 \tau \quad (3.13)$$

Nell'analizzare il funzionamento in transitorio del CSTR (e in generale di un reattore che opera in continuo) è utile considerare prima il caso (più semplice) nel quale nel volume non avvenga reazione chimica. In questo caso il reagente funge solo da *tracciante*. Si consideri allora il CSTR nel quale, ad un certo istante nella corrente di alimentazione venga introdotta la specie chimica A con concentrazione c_A^0 . In assenza di reazione il bilancio di materia su A vale:

$$Qc_A^0 - Qc_A = V \frac{dc_A}{dt} \quad (3.14)$$

L'equazione differenziale (3.14) va risolta accoppiandola alla condizione iniziale:

$$c_A = 0 \text{ per } t = 0 \quad (3.15)$$

La soluzione della (3.14) con la condizione (3.15) è:

$$c_A = c_A^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (3.16)$$

La (3.16) mostra che la concentrazione di A nel CSTR parte inizialmente dal valore zero per poi crescere asintoticamente, con andamento esponenziale, fino al valore della concentrazione di alimentazione. Il tempo caratteristico del processo è proprio il tempo di riempimento del CSTR

Se si considera ora la reazione chimica, per semplicità con cinetica del primo ordine, l'equazione di bilancio di materia diventa:

$$Qc_A^0 - Qc_A - kc_A V = V \frac{dc_A}{dt} \quad (3.17)$$

la cui soluzione è ricavabile facilmente per analogia con la (3.16):

$$c_A = \frac{c_A^0}{1 + Da} \left[1 - \exp\left(-\frac{1 + Da}{\tau} t\right) \right] = c_{A,ss} \left[1 - \exp\left(-\frac{1 + Da}{\tau} t\right) \right] \quad (3.18)$$

Anche in questo caso la concentrazione in uscita evolve asintoticamente in modo esponenziale verso il valore finale, in questo caso dato dal valore $c_{A,ss}$ corrispondente a quanto si ottiene in condizioni stazionarie. Si noti che il tempo caratteristico del processo diventa dipendente dalla cinetica di reazione attraverso il numero di Damköhler. In particolare il tempo caratteristico del processo, τ' vale ora:

$$\tau' = \frac{\tau}{1 + Da} \quad (3.19)$$

e cioè diminuisce rispetto al caso di assenza di reazione chimica. La diminuzione è sempre più rilevante quanto più è alto Da .

4. II PFR

Il PFR (Plug Flow Reactor) è un reattore ideale diametralmente opposto al CSTR. Esso è l'idealizzazione del reattore tubolare, nel quale la portata volumetrica di fluido Q viene alimentata ad un tubo di sezione S e lunghezza L (Figura 4). Si assume inoltre che il fluido proceda nel tubo con un flusso *a pistone*, nel senso che tutte le particelle di fluido entrano nel reattore e procedono con traiettoria rettilinea con la stessa velocità e senza possibilità di mescolarsi con le altre particelle.

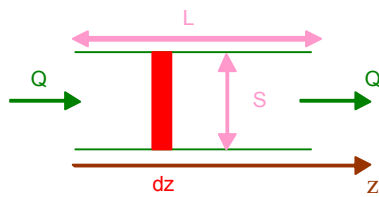


Figura 4

Nel PFR la reazione chimica evolve a mano a mano che il fluido procede nel tubo: la concentrazione di reagente varia quindi con continuità lungo l'ascissa assiale z . Ciò significa che un bilancio di materia macroscopico non può essere scritto in forma esplicita in quanto il termine di generazione varia punto per punto lungo l'ascissa del reattore. Per questo motivo al bilancio macroscopico va sostituito un bilancio *microscopico*, cioè su un elemento di volume di controllo *differenziale* lungo z . Tale volume, un cilindro (o più genericamente un prisma retto) di area di base S e altezza dz , è evidenziato in rosso in Figura 4.

Nel caso di reazione elementare del I ordine, un bilancio di materia per la specie A sul volume di controllo differenziale fornisce, in condizioni stazionarie:

$$Qc_A(z) - Qc_A(z + dz) - kc_A(z)Sdz = 0 \quad (4.1)$$

Dividendo per dz e portando al limite per dz che tende a zero si ottiene:

$$-v \frac{dc_A}{dz} - kc_A = 0 \quad (4.2)$$

Nella (4.2) si è anche introdotta la velocità del fluido, v , definita come il rapporto tra la portata volumetrica e la sezione del PFR.

La (4.2), va risolta applicando la *condizione al contorno* per la quale la concentrazione di A in ingresso è data dal suo valore di ingresso c_A^0 . In queste condizioni la soluzione della (4.2) è:

$$c_A(z) = c_A^0 \exp\left(-\frac{k}{v}z\right) \quad (4.3)$$

La (4.3) rappresenta il profilo di concentrazione di reagente lungo z . In particolare il valore in uscita dal reattore è dato dalla (4.3) per $z=L$:

$$c_A(L) = c_A^0 \exp\left(-\frac{k}{v}L\right) = c_A^0 \exp\left(-k \frac{V}{Q}\right) = c_A^0 \exp(-k\tau) = c_A^0 \exp(-Da) \quad (4.4)$$

Nella (4.4) il tempo caratteristico del PFR τ è pari (come nel CSTR) al rapporto tra volume e portata e rappresenta il tempo necessario ad una particella per percorrere l'intero reattore. Per questo motivo viene detto *tempo di permanenza*.

In termini di grado di avanzamento si ha:

$$x = 1 - \exp(-Da) \quad (4.5)$$

cioè anche nel caso del PFR le equazioni risolutive si riducono ad un legame tra gli stessi due gruppi adimensionali, x e Da .

La (4.5) rappresenta l'equazione del PFR nel caso di un problema di verifica. Nel caso di un problema di progetto la (4.5) può essere scritta come:

$$\tau = -\frac{1}{k} \ln(1-x) \quad (4.6)$$

5. Confronto tra CSTR e PFR

CSTR e PFR, in condizioni stazionarie, funzionano in maniera fisicamente diversa. Nel primo il fluido, appena entrato nel reattore si porta ad una concentrazione pari a quella di uscita. Nel secondo il fluido vede variare gradualmente la concentrazione delle specie chimiche a mano a mano che la particella di fluido viaggia dall'ingresso verso l'uscita. Ciò significa che la concentrazione di reagente nel PFR è sempre maggiore (a al massimo uguale) a quella costante che si raggiunge nel CSTR. Visto che a parità di tutte le altre condizioni ciò equivale ad una maggiore velocità di reazione nel PFR, ne consegue che il PFR deve essere in qualche modo più efficiente del CSTR. Questo fatto può essere dimostrato analiticamente confrontando i tempi caratteristici dei due reattori.

Supponiamo di alimentare un PFR e un CSTR nelle stesse condizioni di portata e concentrazione di ingresso, e che in essi avvenga una reazione irreversibile del I ordine. A parità di conversione, i tempi caratteristici dei due reattori sono dati rispettivamente da:

$$\begin{aligned} \tau_{CSTR} &= \frac{1}{k} \frac{x}{1-x} \\ \tau_{BATCH} &= -\frac{1}{k} \ln(1-x) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Espandendo in serie di potenze le due funzioni a secondo membro si ottiene, a meno del fattore comune $1/k$:

$$\begin{aligned} \frac{x}{1-x} &= x + x^2 + x^3 + \dots \\ -\ln(1-x) &= x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots \end{aligned} \quad (5.2)$$

Dal confronto tra le due espansioni si ricava chiaramente che il tempo di riempimento del CSTR è maggiore, a parità di conversione del corrispondente tempo di permanenza del PFR. Ciò significa che, a parità di portata circolante, è necessario un CSTR di volume maggiore per ottenere la stessa conversione rispetto ad un PFR. In questo senso, quindi, il PFR può considerarsi più efficiente del CSTR.

6. Il reattore batch

Il reattore è un reattore ideale a perfetta miscelazione senza ingressi né uscite di materia. Per questo motivo il batch è discontinuo perché può operare solo in transitorio, in quanto nel recipiente chiuso di volume V ad un certo istante di tempo ($t=0$) viene introdotto il sistema reagente (Figura 5).

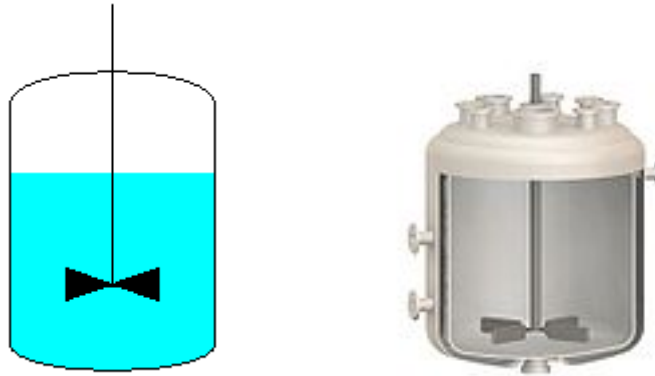


Figura 5

Nel caso di una cinetica del primo ordine e di fluido incomprimibile il bilancio di materia sulla specie chimica A si scrive in questo caso:

$$-kc_A V = V \frac{dc_A}{dt} \quad (6.1)$$

o, dividendo per il volume che quindi non influenza l'evoluzione della reazione:

$$-kc_A = \frac{dc_A}{dt} \quad (6.2)$$

La (6.2) va risolta con la condizione iniziale $c_A = c_A^0$ per $t = 0$. La soluzione è:

$$c_A(t) = c_A^0 \exp(-kt) \quad (6.3)$$

Si noti che la struttura della (6.1) e della sua soluzione (6.3) siano identiche alla (4.2) e alla (4.3) valide per il PFR, con la sostituzione della variabile spazio con la variabile tempo. Infatti, una particella che entra in un batch vede la sua concentrazione variare nel tempo fino a quando non viene arrestata la reazione; analogamente anche una particella che entra nel PFR vede variare la sua concentrazione a mano a mano che varia il tempo di permanenza della particella nel reattore.