
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIUSEPPE MARRUCCI, GIANNI ASTARITA

Equazioni di progetto per processi di assorbimento chimico in colonne a riempimento

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.6, p.
459–464.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_6_459_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica (Principi di ingegneria chimica). — *Equazioni di progetto per processi di assorbimento chimico in colonne a riempimento.*
Nota di GIUSEPPE MARRUCCI e GIANNI ASTARITA, presentata (*) dal
Corrisp. G. MALQUORI.

INTRODUZIONE. — Un modello della situazione fluidodinamica che viene a crearsi per la fase liquida in una colonna si assorbimento a riempimento è stato recentemente proposto da Astarita e Beek [1]. Secondo tale modello, il moto degli elementi superficiali è costituito da una successione ordinata di tragitti parziali assiali di lunghezza costante, intervallati da processi di rimiscelazione locale che uniformizzano i profili trasversali di concentrazione. Tale modello permette di tener conto delle variazioni, lungo l'asse della colonna, di quei parametri che determinano i coefficienti di trasporto, e quindi particolarmente si adatta allo studio dei processi di assorbimento chimico.

Infatti, è ben noto che per questi ultimi il valore del coefficiente di trasporto dipende dai valori delle concentrazioni; pertanto, le variazioni assiali di concentrazione provocano non soltanto una distribuzione assiale di forze spingenti, — come per tutti i fenomeni di trasporto — ma altresì una variazione assiale del valore locale del coefficiente di trasporto.

In realtà, il concetto stesso di forza spingente come differenza tra la solubilità fisica del gas e la concentrazione attuale di esso nel seno della massa liquida, per quanto conservato per ragioni di comodità calcolativa, non ha più un senso preciso nel caso dell'assorbimento chimico. Si consideri infatti la usuale equazione che definisce il coefficiente di assorbimento chimico per reazione irreversibile:

$$(1) \quad \psi = k_L A_i S.$$

Tale relazione viene adottata nonostante che il valore di k_L risulti in generale dipendente dal valore di A_i , sia direttamente, sia perché funzione di altre concentrazioni legate al valore di A_i da equazioni di bilancio materiali. Pertanto, il flusso locale di materia ψ non è, per l'assorbimento chimico, linearmente dipendente dalla forza spingente apparente A_i .

Potrà in tal senso definirsi un « ordine apparente » del fenomeno nel suo complesso, che rappresenti la dipendenza di ψ da A_i , tale ordine apparente risultando in generale diverso da 1. L'ordine apparente non va confuso evidentemente con l'ordine della reazione chimica che va svolgendosi in fase liquida; quest'ultimo verrà in prosieguo indicato come « ordine chimico ».

Nella letteratura sono riportate le trattazioni relative al calcolo del valore di k_L per assorbimento accompagnato: da reazione di ordine chi-

(*) Nella seduta del 15 dicembre 1961.

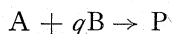
mico 2, particolarmente nel caso limite di reazione infinitamente veloce – si veda Perry e Pigford [2]; da reazione di ordine chimico 1 – si veda Danckwerts [3]; da reazione di ordine chimico 0 – si veda Astarita e Marrucci [4]; Rietema [5] fornisce un riepilogo delle relazioni esistenti tra ordine chimico ed ordine apparente per processi che si svolgono tra due fasi liquide, con particolare riguardo ad apparecchiature a completa miscelazione assiale.

In questa Nota verranno fornite le analoghe relazioni valide per colonne a riempimento in cui si svolgano processi, controllati dalla resistenza in fase liquida, di assorbimento accompagnato da reazione istantanea tra gas disciolto e reattivo in soluzione, e da reazione di ordine chimico 1; il caso della reazione di ordine chimico 0 è stato già trattato in una Nota precedente [4].

Tali relazioni verranno desunte, sulla base del modello cui si è accennato [1], accoppiando la equazione locale di flusso alle equazioni differenziali di bilancio materiale corrente. Queste ultime verranno scritte per i due casi di flusso in equicorrente e in controcorrente; è ben noto infatti che i processi di assorbimento chimico vengono spesso realizzati in equicorrente, poiché tale schema di flussi permette di aumentare il valore massimo delle portate smaltibili senza causare sostanziali svantaggi per quanto concerne la distribuzione di forze spingenti, in quanto, per reazioni irreversibili, la contropressione di equilibrio è comunque nulla.

Le condizioni necessarie a che un determinato processo di assorbimento chimico possa considerarsi rientrare in una delle categorie considerate, sono state illustrate in vari lavori [5, 6, 7].

1. ASSORBIMENTO CON REAZIONE INFINITAMENTE VELOCE. – Per un processo di assorbimento accompagnato dalla reazione istantanea:



l'equazione che fornisce il valore locale del flusso di materia è:

$$(2) \quad d\psi = \left(1 + \frac{B}{qA_i}\right) k_L^0 a A_i dV.$$

Le due equazioni differenziali di bilancio nel liquido e nel gas sono:

$$(3) \quad d\psi = L \frac{dB}{q}$$

$$(4) \quad d\psi = \mp GH dA_i$$

il segno superiore riferendosi, nella (4) e così sempre nel prosieguo, al caso della controcorrente ed il segno inferiore al caso della equicorrente.

Il sistema delle (2-4) si riduce alla equazione differenziale:

$$(5) \quad \frac{M \mp 1}{M} d\theta = \frac{d(qA_i + B)}{qA_i + B}$$

con la condizione ai limiti:

$$(6) \quad \theta = 0, \quad qA_i + B = qA_{i1} + B_1.$$

Il sistema delle (2) e (3) mostra che l'ordine apparente del processo considerato è sempre inferiore ad 1, e nel caso della controcorrente è addirittura negativo (flusso crescente al decrescere della forza spingente A_i).

L'equazione di progetto si ricava immediatamente per integrazione della 5:

$$(7) \quad \theta_i = \frac{M}{M \mp 1} \ln \frac{1}{1 - \frac{(1 - \eta_i)(M \mp 1)}{\frac{A_{i1}}{A_{i0}} + R}}.$$

Poiché l'ordine apparente del processo considerato è minore di 1, l'equilibrio può essere raggiunto con un valore finito di volume di colonna, purché sia rispettata la condizione di bilancio globale necessaria ad assicurare che il liquido uscente contenga ancora reattivo chimico:

$$(8) \quad (1 - \eta_i) M \leq R.$$

Infatti, ponendo $\eta_i = 0$ nella (7), si ottiene il valore minimo $\bar{\theta}_i$ del volume di colonna necessario a ridurre a zero la concentrazione del componente assorbibile nel gas uscente:

$$(9) \quad \bar{\theta}_i = \frac{M}{M \mp 1} \ln \frac{1}{1 - \frac{M \mp 1}{R + \frac{A_{i1}}{A_{i0}}}}.$$

Si noti che, per un processo a recupero globale, il rapporto A_{i1}/A_{i0} vale 1 nel caso della equicorrente, e 0 nel caso della controcorrente.

2. ASSORBIMENTO CON REAZIONE LENTA DI ORDINE CHIMICO 1. - Tale caso, come messo in rilievo da Astarita e Beek [1] e da Astarita e Marrucci [8], presenta un interesse particolare nel caso di un processo che si svolga in una colonna a riempimento, per la possibilità dell'insorgere di una contropressione superiore al valore che si avrebbe se la reazione decorresse fino all'equilibrio termodinamico. Se si indica con A il valore locale della concentrazione di gas disciolto non reagito, l'equazione di trasporto è:

$$(10) \quad d\psi = k_L^0 a (A_i - A) dV = k_L a dV A_i.$$

Si noti ora che, per colonne sufficientemente alte, la frazione A/A_i è necessariamente costante, in quanto il suo valore è una funzione monotona della posizione assiale limitata tra i valori 0 ed 1. Pertanto, l'ordine apparente del processo tende al valore 1 per colonne alte, l'effetto della contropressione A riducendosi ad una diminuzione del valore apparente k_L del coefficiente di assorbimento:

$$(11) \quad k_L = k_L^0 \left(1 - \frac{A}{A_i}\right).$$

Le due equazioni differenziali di bilancio nel liquido e nel gas sono:

$$(12) \quad d\psi = L \left(dA + \frac{kt_p}{V} A dV \right)$$

in cui si è trascurata la velocità della reazione inversa, e:

$$(13) \quad d\psi = \pm GH dA_i.$$

Il sistema delle (10), (12) e (13) può ridursi alla equazione differenziale:

$$(14) \quad \frac{d^2 A}{d\varnothing^2} + \left(F \mp \frac{1}{M}\right) \frac{dA}{d\varnothing} \pm \frac{F-1}{M} A = 0$$

con le condizioni ai limiti:

$$(15) \quad \begin{cases} \varnothing = 0 & A = 0 \\ \varnothing = 0 & \frac{dA}{d\varnothing} = A_i. \end{cases}$$

Per integrazione si ottiene:

$$(16) \quad A = A_i \frac{e^{m_1 \varnothing} - e^{m_2 \varnothing}}{m_1 - m_2}$$

essendo:

$$(17) \quad \begin{cases} m_1 = -\frac{F \mp 1/M}{2} + \sqrt{\left(\frac{F \pm 1/M}{2}\right)^2 \mp \frac{1}{M}} \\ m_2 = -\frac{F \mp 1/M}{2} - \sqrt{\left(\frac{F \pm 1/M}{2}\right)^2 \mp \frac{1}{M}}. \end{cases}$$

La distribuzione assiale delle A_i si ottiene dalla (16) considerando le (10) e (12). Con semplici sostituzioni si ottiene:

$$(18) \quad \eta_t = \left[\frac{m_1 - m_2}{(m_1 + F) e^{m_1 \varnothing_t} - (m_2 + F) e^{m_2 \varnothing_t}} \right]^{\pm 1}.$$

La (18) non è direttamente esplicitabile per $\varnothing_t$. Peraltro, particolare interesse rivestono in questo caso le equazioni semplificate che possono ottenersi per colonne alte. Infatti, trascurando nelle (16) e (18) il secondo esponenziale, il che è lecito per colonne alte essendo m_2 una grandezza essenzialmente negativa, si ottiene:

$$(19) \quad \varnothing_t = -\frac{1}{m_1} \ln \left(\frac{m_1 + F}{m_1 - m_2} \eta_t^{\pm 1} \right).$$

L'equazione (18), unitamente all'asintoto (19), è diagrammata in fig. 1.

È interessante considerare le equazioni fornite, nel caso limite in cui A_i è costante, cioè per $M \rightarrow \infty$. Si ricava per tale caso:

$$(20) \quad m_1 = 0 \quad ; \quad m_2 = -F$$

$$(21) \quad A = A_i \frac{1 - e^{-F\varnothing}}{F}$$

$$(22) \quad \int_0^{\varnothing_t} \frac{A_i - A}{A_i} d\varnothing = \varnothing_t \frac{F-1}{F} + \frac{1 - e^{-F\varnothing_t}}{F^2}$$

l'ultimo integrale rappresentando il rapporto tra la concentrazione totale di gas assorbito (disciolto e combinato) nel liquido uscente e la solubilità dello

stesso. Le equazioni (21) e (22), fornite inizialmente da Astarita e Beek [1], che hanno trattato il caso semplificato del gas a concentrazione costante, possono pertanto ottenersi come caso particolare della trattazione qui svolta.

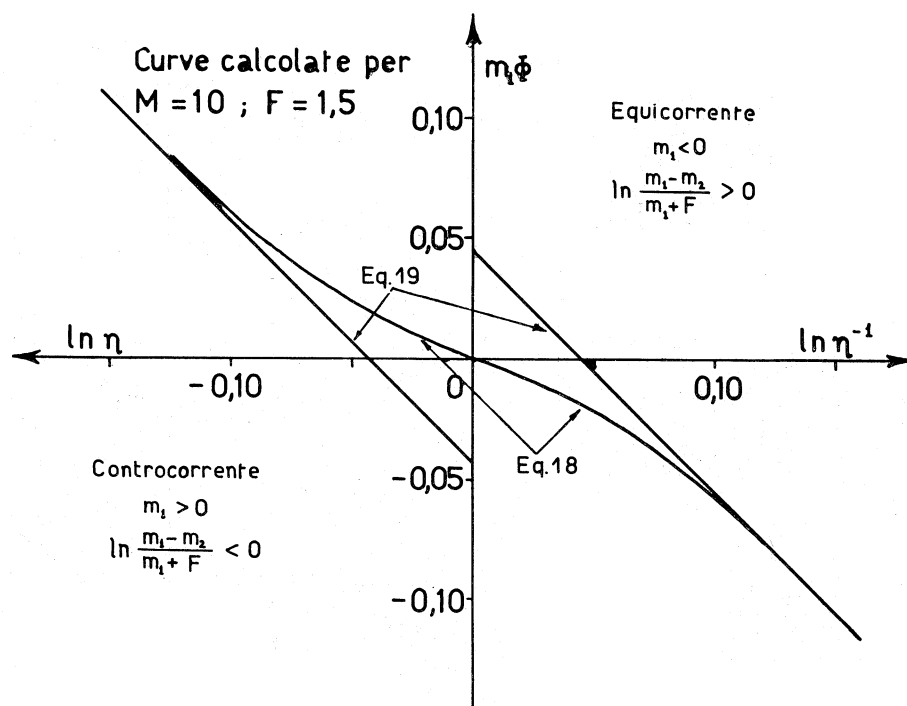


Fig. 1.

3. ASSORBIMENTO CON REAZIONE VELOCE DI ORDINE CHIMICO 1. — In questo caso, l'equazione di trasporto non dà luogo ad alcuna ambiguità sull'ordine apparente del processo:

$$(23) \quad d\psi = \sqrt{Dk} \, a \, A_i \, dV.$$

Infatti, dalla (23) risulta che l'ordine apparente è comunque 1; inoltre, non potendo esservi accumulo nel liquido essendo la reazione veloce, l'equazione di bilancio va scritta soltanto relativamente alla fase gassosa, ottenendosi in definitiva:

$$(24) \quad V = \frac{GH}{a\sqrt{Dk}} \ln\left(\frac{1}{\eta}\right)$$

valida sia in equicorrente che in controcorrente.

NOMENCLATURA

a	— Superficie di interfaccia per unità di volume	1/cm
A	— Concentrazione media in fase liquida del gas assorbibile in forma disciolta non combinata	gmol/cc
A_i	— Solubilità fisica del gas, o valore di A all'interfaccia	»

B	- Concentrazione media in fase liquida del soluto reattivo	gmol/cc
D	- Diffusività del gas disciolto	cm ² /sec
F	- Incremento relativo dovuto alla reazione, $F = 1 + k t_p / \phi_t$	—
G	- Portata del gas	gmol/sec
H	- Costante di Henry	fraz. mol. cc/gmol
k	- Costante cinetica	1/sec
k _L	- Coefficiente di assorbimento	cm/sec
k _L ^o	- Valore di k _L in assorbimento fisico	»
L	- Portata di liquido	cm ³ /sec
M	- Rapporto di portata, $M = GH/L$	—
m ₁ , m ₂	- Parametri definiti dalla (17)	—
q	- Coefficiente stechiometrico	—
R	- Rapporto di concentrazione, $R = B_o/qA_i o$	—
S	- Superficie dell'interfacie	cm ²
t _p	- Tempo di residenza del liquido in colonna	sec
V	- Volume della colonna	cm ³
η _t	- Frazione non recuperata del gas assorbibile	—
ø	- Misura adimensionale del volume di colonna fra la sezione di testa e la sezione generica $\phi = k_L^o$ a V/L	—
ø _t	- Valore totale di ø	—
ø _t	- Valore di ø _t necessario per avere recupero totale (η _t = 0)	—
ψ	- Flusso di materia	gmol/sec

Suffissi:

- i: condizioni in testa.
o: condizioni nel flusso entrante.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. ASTARITA e W. J. BEEK, «Chem. Eng. Sci.», 17, 665 (1962).
- [2] R. H. PERRY e R. L. PIGFORD, «Ind. Eng. Chem.», 45, 1247 (1953).
- [3] P. V. DANCKWERTS, «Research», 2, 494 (1949).
- [4] G. ASTARITA e G. MARRUCCI, «Ind. Eng. Chem.», Fund. Quart., pres. pubbl.
- [5] G. ASTARITA, «Ric. Sci.», 31 (II A), 177 (1961).
- [6] P. V. DANCKWERTS, «Ind. Eng. Chem.», 43, 1460 (1961).
- [7] S. P. S. ANDREWS, *V Corso Estivo di Chimica*, Fond. Donegani, Acc. Naz. Lincei, Atti del, p. 174 (1961).
- [8] G. ASTARITA e G. MARRUCCI, *VI Corso Estivo di Chimica*, Fond. Donegani, Acc. Naz. Lincei, Atti del, p. 275 (1962).