Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Carlo Trevissoi, Giuseppe Barbini

Reazioni chimiche condizionate dal mescolamento dei reagenti in moto turbolento lungo reattori tubolari omogenei

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **54** (1973), n.3, p. 457–464.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_3_457_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/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1973.

Chimica. — *Reazioni chimiche condizionate dal mescolamento dei reagenti in moto turbolento lungo reattori tubolari omogenei.* Nota di CARLO TREVISSOI e GIUSEPPE BARBINI, presentata (*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — A mathematical treatment for a second order reaction occurring in a tubular-flow reactor charged with two unpremixed liquid streams is given.

In the case of fast reaction the diffusion between particles controls the kinetic process. If constancy of the interparticle exchange factor and equimolar inlet streams are considered, the mass balance equations give rise to a Riccati equation which can be solved analytically.

La concomitanza di fenomeni fisici di trasporto e di fenomeni chimici dà luogo a leggi cinetiche del tutto particolari che dipendono dalle condizioni dinamiche e strutturali che caratterizzano i processi di media e grande scala; basta ricordare l'effetto della diffusione di materia e di calore, esterna e interna alle particelle solide, sulla catalisi eterogenea e sui processi gas–solido non catalitici, l'effetto dell'assorbimento di gas sui processi gas–liquido e gas–liquido–solido, e simili. Particolare attenzione è stata rivolta in questi ultimi anni ai processi chimici tra componenti liquidi discretamente viscosi, o distribuiti in sospensioni di gocce in altra fase liquida disperdente, nei quali il ruolo del fenomeno fisico è meno appariscente. Di fatto, l'influenza della segregazione, secondo la definizione di Danckwerts [1] con cui il liquido è considerato un aggregato di « particelle o punti » più o meno fisicamente individuabili (macrofluido), non è affatto rilevante se i due o più reagenti entrano in un recipiente di reazione dove l'agitazione provoca un mescolamento completo di tutta la massa: ad esempio nel cosiddetto tino continuo bene agitato; e l'effetto è nullo se la reazione è del primo ordine [2, 3, 4]. È chiaro comunque che nel fluido completamente segregato la reazione ha sede nell'interno di ogni singola particella, mentre se v'è possibilità di contatto tra le particelle, se le gocce si rompono e si uniscono per coalescenza, anche qui la diffusione, ovvero il mescolamento tra due diverse porzioni di liquido che fino al momento del contatto hanno avuto storia diversa e quindi composizione pure differente, in linea di principio interviene nella cinetica del processo.

Si considerino infine due reagenti liquidi introdotti in due punti separati di un reattore tubolare o a flusso longitudinale: nella sezione di ingresso essi sono completamente segregati e per reagire devono mescolarsi – le particelle intercomunicare –; se la reazione chimica del secondo ordine è di per sè molto rapida mentre il mescolamento inter ed intra–particellare non può che procedere più o meno gradualmente lungo il tubo (fig. 1), a seconda della turbolenza, la prima è quantitativamente condizionata dal secondo: è questo

(*) Nella seduta del 10 marzo 1973.

appunto il caso di molte reazioni acido–base in fase liquida [5] e, per reazioni moderatamente rapide, il caso dei reattori a fiamma [6].

Non è facile spiegare e prevedere la cinetica del processo, ossia l'andamento delle concentrazioni dei reagenti lungo il reattore, anche utilizzando quei parametri che caratterizzano il mescolamento in regime turbolento, come opportune medie statistiche delle vicende delle singole particelle o dei vortici. Sono stati proposti vari modelli matematici che si distinguono per la scelta di questi parametri: quello di Toor [7] che fa capo al valore quadratico medio locale della concentrazione di uno dei componenti (il quale valore evidentemente diminuisce al progredire del mescolamento); quello di Mao e Toor [8], i quali applicano le equazioni della diffusione al fluido immaginato come un insieme di lastre a diverse composizioni. Curl [9] introduce il « parametro di coalescenza » come numero medio di coalescenze riportabili ad una goccia che attraversa il reattore; altri autori [10, 11, 12] calcolano la conversione col metodo Montecarlo in base a detto parametro.

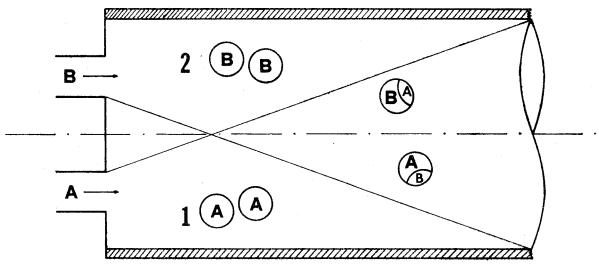


Fig. 1.

Qui si espone il modello che, sulla stessa linea delle Note [3] e [4], fa leva sul fattore di scambio α tra le particelle di un fluido parzialmente segregato. Sul significato fisico di α nel caso del tino continuo si è fatto cenno in [4]; per il reattore tubolare con alimentazione separata dei reagenti esso va inteso per ora come grandezza empirica che, similmente al parametro di coalescenza, è proporzionale al numero dei contatti tra le particelle nel senso di Danckwerts o tra le gocce vere e proprie, nonchè all'intensità della diffusione tra i componenti di esse: anche α va a zero per il fluido completamente segregato e all'infinito per il fluido mescolato su scala molecolare. Nelle condizioni di moto longitudinale turbolento non si hanno indicazioni anche semiquantitative sulla sua dipendenza dai numeri di Reynolds e Schmidt; la sua determinazione è perciò interamente affidata all'esperienza, ma i risultati dello sviluppo matematico possono fornire, com'è ovvio, una prima trama di relazioni atte a facilitare la ricerca sperimentale. Su questo punto e, in generale, sulla compatibilità del presente modello con gli altri su menzionati si riferirà in altra sede. La fig. 1 mostra, proiettato su di un piano longitudinale del reattore, uno schema molto semplificato del mescolamento tra le due correnti 1 e 2: all'ingresso la prima è costituita dal solo reagente A, la seconda da B. Ad una certa distanza dall'ingresso, tanto minore quanto maggiore è la tur-

bolenza, ha inizio il mescolamento, qui inteso come una regione entro cui avvengono i contatti tra le particelle di 1 e di 2. Dopo i primi contatti, nelle particelle 1 sarà diffuso un po' del componente B e nelle 2 un po' di A: in entrambe potrà così avere inizio la reazione. I contatti e le autodiffusioni tra particelle costituite da solo A o da solo B nelle zone esterne alla zona di mescolamento sono ovviamente inefficaci ai fini della reazione. Come si è fatto in [3] e [4], si suppongono le particelle di egual volume, per cui una data quantità di A che diffonde da 1 a 2 è compensata da eguale quantità di B che diffonde da 2 a 1. Si considera inoltre il solo caso di correnti 1 e 2 equimolecolari.

Il mescolamento e la simultanea reazione chimica del secondo ordine con costante cinetica k (alla temperatura uniforme nel reattore) sono descritti perciò, in linea di principio, dalle quattro equazioni di bilancio materiale in termini di concentrazioni molari di ognuno dei due componenti in ogni singola corrente:

$$\frac{dc_{A1}}{dt} = -kc_{A1}\,c_{B1} - \alpha(c_{A1} - c_{A2}) \tag{1}$$

$$\frac{dc_{B1}}{dt} = -kc_{A1}\,c_{B1} - \alpha(c_{B1} - c_{B2}) \tag{2}$$

$$\frac{dc_{A2}}{dt} = -kc_{A2}\,c_{B2} - \alpha(c_{A2} - c_{A1}) \tag{3}$$

$$\frac{dc_{B2}}{dt} = -kc_{A2}\,c_{B2} - \alpha(c_{B2} - c_{B1}). \tag{4}$$

Ognuna di esse può essere assunta come definizione del fattore α che dimensionalmente vale l'inverso di un tempo: e l'ultimo termine appare anche come il prodotto dell'inverso della scala di segregazione – poichè α aumenta certamente con la turbolenza – per l'intensità di segregazione – o forza motrice della diffusione [13]. Sebbene α possa dipendere dall'estendersi della zona di mescolamento e quindi dalla coordinata longitudinale ovvero dal tempo di permanenza τ ad essa proporzionale nel moto uniforme, si supporrà in un primo tempo costante. Ciò per consentire l'integrazione analitica delle (1 ··· 4) che, si ritiene, presenta particolare interesse dal punto di vista formale. I risultati saranno messi a confronto con quelli dell'integrazione numerica corrispondente ad altra posizione $\alpha(t)$.

Se le correnti 1 e 2 sono equimolecolari a $t = 0$, è $c^0_{A1} = c^0_{B2}$ e quindi, ad ogni $t > 0$, per ragioni di simmetria,

$$c_{A1} = c_{B2} \quad , \quad c_{A2} = c_{B1}. \tag{5}$$

Con ciò le (1 ··· 4) si riducono alle

$$\frac{dc_{A1}}{dt} = -kc_{A1}\,c_{B1} - \alpha(c_{A1} - c_{B1}) \tag{6}$$

$$\frac{dc_{B1}}{dt} = -kc_{A1}\,c_{B1} - \alpha(c_{B1} - c_{A1}) \tag{7}$$

e sottraendo

$$\frac{d(c_{A1} - c_{B2})}{dt} = -2\alpha(c_{A1} - c_{B1}) \tag{8}$$

che è subito integrabile nella variabile $(c_{A1} - c_{B1})$ per dare, essendo a $t = 0$, $c^0_{B1} = 0$, e per la (5) $c^0_{A1} + c^0_{A2} = c^0_{A1} = c^0_A$,

$$c_{A1} - c_{B1} = c^0_A e^{-2\alpha t} \tag{9}$$

e sempre per la (5) è

$$c_{A1} + c_{B1} = c_A. \tag{10}$$

D'altra parte, sommando le (6) e (7), risulta

$$\frac{d(c_{A1} + c_{B1})}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = -2kc_{A1}c_{B1}. \tag{11}$$

Il sistema della (6) e (7) è dunque equivalente al sistema delle (9) e (11): da queste ultime e dalla (10) è possibile eliminare c_{A1} e c_{B1} per ottenere un'unica equazione differenziale nella variabile dipendente misurabile c_A e nella quantità nota c^0_A:

$$\frac{dc_A}{dt} + \frac{k}{2}(c^2_A - c^{0^2}_A e^{-4\alpha t}) = 0. \tag{12}$$

Conviene renderla adimensionale nelle variabili $y = c_A/c^0_A$ e $x = 4\alpha t$; posto $h = kc^0_A/8\alpha$, si trova

$$\frac{dy}{dx} + h(y^2 - e^{-x}) = 0 \tag{13}$$

cioè un'equazione di Riccati priva del termine in y. Per risolverla si ricorre alla trasformazione

$$hYy = \frac{dY}{dx} \tag{14}$$

con la quale la (13) diviene, nella nuova variabile Y,

$$\frac{d^2Y}{dx^2} - h^2 Ye^{-x} = 0. \tag{15}$$

Si pone ora

$$z = e^{-\frac{1}{2}x} \qquad \text{cioè} \quad dz = -\frac{1}{2}e^{-\frac{1}{2}x}dx. \tag{16}$$

Ne segue

$$\frac{dY}{dx} = \frac{dY}{dz}\frac{dz}{dx} = \frac{dY}{dz}\left(-\frac{1}{2}e^{-\frac{1}{2}x}\right) \tag{17}$$

$$\frac{d^2Y}{dx^2} = \frac{dz}{dx}\frac{d}{dz}\left(\frac{dY}{dx}\right) = \frac{z^2}{4}\frac{d^2Y}{dz^2} + \frac{z}{4}\frac{dY}{dz} \tag{18}$$

con che la (15) diviene

$$z^2 \frac{d^2 Y}{dz^2} + z \frac{dY}{dz} - 4 h^2 z^2 Y = 0 \tag{19}$$

cioè un'equazione lineare omogenea il cui integrale generale è una combinazione lineare delle funzioni di Bessel di prima specie (I_0) e di seconda specie (K_0) modificate e di ordine zero:

$$Y(z) = M I_0(2hz) + N K_0(2hz). \tag{20}$$

In virtù delle (14), (16) e (17) la funzione primitiva $y(x)$ risulta

$$y(x) = \frac{\omega [N K_1(\omega) - M I_1(\omega)]}{2h [M I_0(\omega) + N K_0(\omega)]} \qquad \text{dove} \quad \omega = 2 h e^{-\frac{1}{2}x}. \tag{21}$$

Dalla condizione iniziale $t = 0$, $x = 0$, $\omega = 2h$, $y = 1$, deriva la relazione

$$\frac{M}{N} = \frac{K_1(2h) - K_0(2h)}{I_0(2h) + I_1(2h)} \tag{22}$$

che, introdotta nella (21), porta alla soluzione cercata:

$$y(x) = \frac{\omega [m_2 K_1(\omega) - m_1 I_1(\omega)]}{2h [m_1 I_0(\omega) + m_2 K_0(\omega)]} \tag{23}$$

dove $m_1 = K_1(2h) - K_0(2h)$; $m_2 = I_0(2h) + I_1(2h)$.

È per altro opportuno, per quanto si è detto all'inizio, ottenere soluzioni del tipo $y = y(t)$, parametriche in α: poichè sia x che h dipendono da α, occorre fissare kc_A^0 contenuto in h. Si sono scelti due tipi cinetici, con velocità minore ($kc_A^0/8 = 0{,}1$) e maggiore ($kc_A^0/8 = 1$); dando poi ad α i valori 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; ∞ si sono ottenute le curve $y = y(t)$ mostrate in fig. 2 nel primo caso e in fig. 3 nel secondo. La soluzione asintotica per $\alpha = \infty$ è data dall'integrale della (12) in cui va a zero l'ultimo termine; cioè, posto sempre $y = 1$ per $t = 0$, dalla

$$y(t) = \left[4\left(\frac{kc_A^0}{8}\right) t + 1\right]^{-1}. \tag{24}$$

Se si vuole riprodurre una condizione più realistica di mescolamento graduale, non c'è che porre α come funzione del tempo di permanenza. I dati di Corsin riportati in [6] potrebbero suggerire una relazione di dipendenza del tipo $\alpha = At^{3/2}$ con A dipendente dalle posizioni delle luci di entrata. Per giungere ad un confronto più netto si è fatta la quadratura delle (6) e (7) per $\alpha = At^2$. Procedendo nello stesso modo si ottiene l'omologa della (13) nella forma

$$\frac{dy}{dx} + H x^{-\frac{2}{3}} (y^2 - e^{-x}) = 0 \tag{25}$$

dove

$$x = \frac{4}{3} A t^3 \quad ; \quad H = \frac{kc_A^0}{8 \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} A^{1/3}}. \tag{26}$$

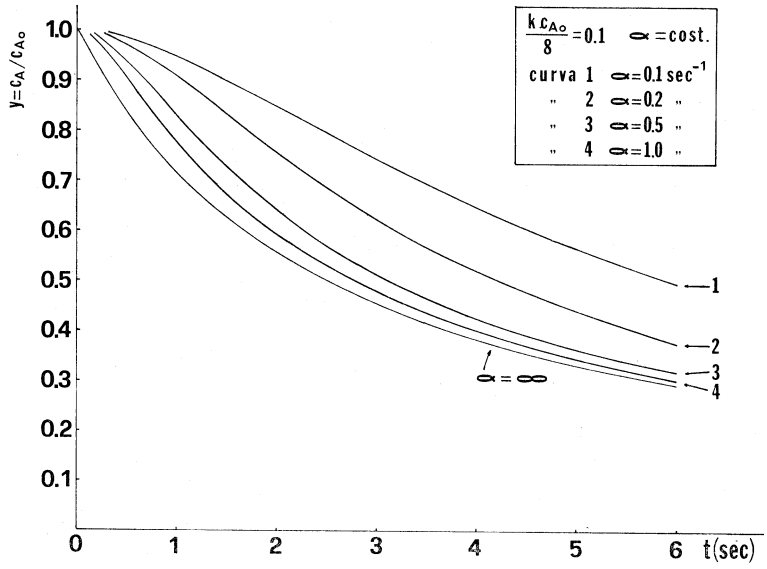


Fig. 2.

Risolta la (25) col metodo di Eulero modificato [14], si sono ottenute per $kc_A^0/8 = 0{,}1$ e per A = 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; ∞ le curve di fig. 4. Per $kc_A^0/8 = 1{,}0$ si è tracciata la sola curva asintotica conforme all'equazione (24) che resta ancora valida perchè la diversa espressione di α influenza solo il termine esponenziale della (12).

L'insieme dei risultati si presta alla seguente discussione: *a*) a parità di kc_A^0 e fissata la legge $\alpha = \alpha(t)$, le curve ad α o ad A costante discendono

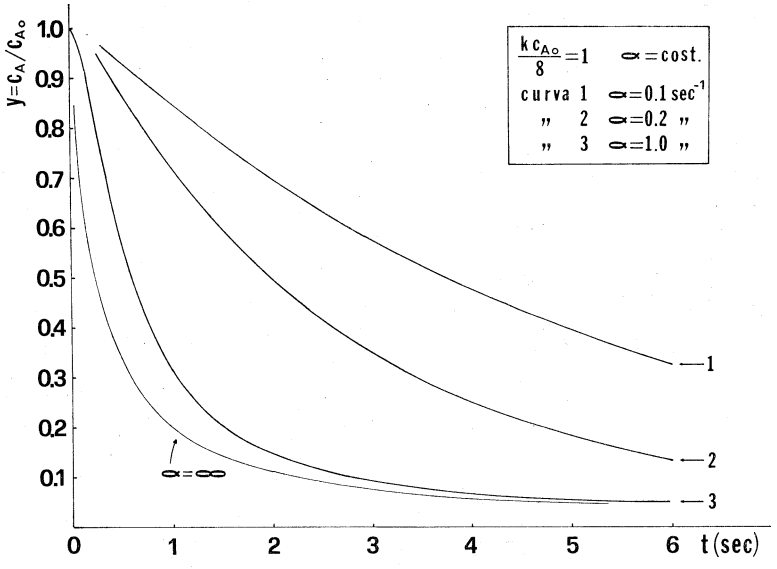


Fig. 3.

in modo più rapido per valori maggiori di α o di A: il mescolamento e lo scambio interparticellare favoriscono le reazione, com'era facilmente prevedibile. Dal confronto delle figg. 2 e 3 è evidente che la cinetica della reazione favorisce la conversione a parità di α; ma nelle reazioni più veloci le curve ad α costante sono molto più distanziate: il fattore di scambio agisce invero tanto più fortemente quanto più alta è kc_A^0, cioè rende più sensibili al fenomeno fisico le reazioni più veloci, e viceversa; tant'è vero che per esempio a $t = 5$ secondi la differenza Δy in corrispondenza dei due valori di kc_A^0 è 0,18 per $\alpha = 0{,}1$; 0,28 per $\alpha = 0{,}2$; 0,30 per $\alpha = 1{,}0$. In ogni caso la soluzione per $\alpha = \infty$ è molto vicina a quella per $\alpha = 1$, quanto dire che l'azione di α sull'andamento della conversione lungo il reattore si smorza oltre un dato limite.

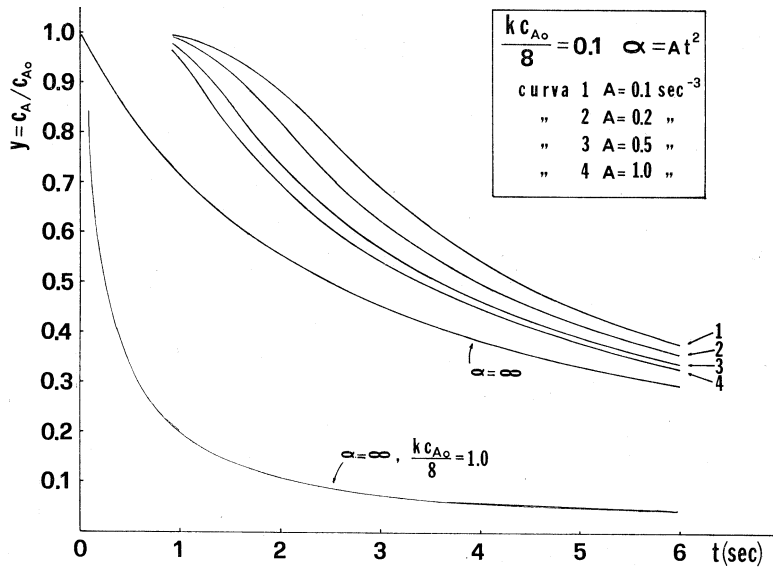


Fig. 4.

b) Se si fa dipendere α dal tempo ossia dalla coordinata longitudinale (fig. 4) la reazione tarda ad innescarsi: infatti all'inizio α è più basso del valore costante introdotto nella prima soluzione (si confrontino le curve con α costante ed eguale al fattore di proporzionalità A della seconda soluzione), mentre in seguito la legge quadratica si fa sentire. Per la stessa ragione le curve parametriche in A sono più lontane dalla soluzione asintotica.

Le figg. 2, 3 e 4 ed ogni altra ricavabile da soluzioni delle (6) e (7) con diversa legge $\alpha = \alpha(t)$ possono servire per un primo orientamento sulla scelta della legge più plausibile quando si disponga delle curve sperimentali $y = y(t)$. Possono servire anche a risalire al valore di α e a stabilire quelle correlazioni con le caratteristiche geometriche, del moto e del fluido, cui s'accennava all'inizio. Ma è ovvio che a tale scopo è più corretto applicare il metodo dei minimi quadrati (sempre noto kc_A^0) alla (23) per $\alpha =$ costante e alle inter-

polanti dei risultati numerici negli altri casi: nella specie, si è trovato che polinomi di nono grado soddisfano molto bene alle soluzioni delle (6) e (7) che si ottengono da qualsivoglia valore positivo di B e n si voglia fissare per la legge parabolica $\alpha = Bt^n$.

BIBLIOGRAFIA

[1] P. V. DANCKWERTS, «Chem. Eng. Sci.», *8*, 93 (1958).
[2] R. ARIS, *Introduction to the analysis of chemical reactors*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1965).
[3] P. COSTA e C. TREVISSOI, «Chem. Eng. Sci.», *27*, 653 (1972).
[4] P. COSTA e C. TREVISSOI, «Chem. Eng. Sci.», *27*, 2041 (1972).
[5] G. VASSILATOS e H. L. TOOR, «A.I.Ch.E.J.», *11*, 666 (1965).
[6] R.N. KEELER, E.E. PETERSEN e J.M. PRAUSNITZ, «A.I.Ch.E.J.», *11*, 221 (1965).
[7] H.L. TOOR, «A.I.Ch.E.J.», *8*, 70 (1962); «I.E.C. Fundam.», *8*, 665 (1969).
[8] K.W. MAO e H.L. TOOR, «A.I.Ch.E.J.», *16*, 49 (1970).
[9] R.L. CURL, «A.I.Ch.E.J.», *9*, 175 (1963).
[10] D.P. RAO e I.J. DUNN, «Chem. Eng. Sci.», *25*, 1275 (1970).
[11] D.P. RAO e L.L. EDWARDS, «I.E.C. Fundam.», *10*, 389 (1971).
[12] C.R. TRELEAVEN e A.H. TOBGY, «Chem. Eng. Sci.», *26*, 1259 (1971); *27*, 1653 (1972).
[13] R.S. BRODKEY, *The phenomena of fluid motions*, Addison–Wesley, Reading Mass. (1967), pag. 328.
[14] J.B. SCARBOROUGH, *Numerical mathematical Analysis*; J. Hopkins (Baltimore) 1966, pag. 311.