



NON IDEALITÀ E PRESTAZIONI IN REATTORI TUBOLARI

Questa nota tratta l'effetto delle non idealità sulle prestazioni di reattori tubolari per reazioni di interesse chimico-industriale. Prendendo a riferimento un modello ideale (PFR), vengono presentate le possibili deviazioni dall'idealità che conducono al concetto di reattore a dispersione assiale. La tematica viene trattata con relazione al caso studio della termolisi del protossido di azoto.

Il reattore tubolare ideale (PFR) e le possibili deviazioni dall'idealità

Prendiamo in esame una reazione chimica che evolva in condizioni isoterme (e isobare) in fase omogenea, definendo "A" il reagente limitante. Assumiamo che la miscela reagente non subisca significative variazioni di densità durante il processo. In condizioni ideali, se la reazione è condotta in un reattore tubolare continuo e stazionario, l'approccio più semplice fa riferimento al modello del Reattore in Flusso a Pistone (PFR; Fig. 1). Dal versante fluidodinamico, flusso a pistone implica condizioni di perfetta segregazione assiale degli elementi di fluido (e.d.f.): gli e.d.f. che si trovano a diversi valori dell'asse z (la direzione principale del moto) non interagiscono tra loro (non si verificano cioè retro-miscelazione, fenomeni diffusivi, vortici, ecc. lungo l'asse, dove invece prevalgono i moti convettivi). Ogni e.d.f. manterrà quindi le sue proprietà intensive (in particolare, nel nostro caso, il suo grado di conversione x_A), senza mescolarsi con gli e.d.f. che si trovano "prima" o "dopo", lungo z . Inoltre, in un PFR si postulano condizioni di perfetta miscelazione radiale: e.d.f. che si trovano allo stesso valore di z , ma a diverse quote radiali, sono indistinguibili nelle loro proprietà intensive (hanno lo stesso valore di x_A). In aggiunta, essi sono caratterizzati dalla stessa componente assiale del vettore velocità (il profilo di velocità è piatto da parete a parete).

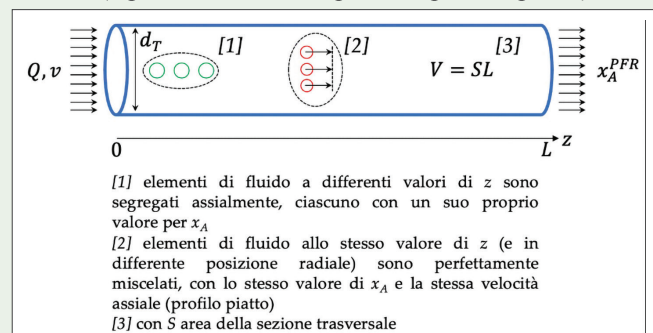


Fig. 1 - Illustrazione schematica di un PFR, con le principali caratteristiche fluidodinamiche

Le ipotesi del PFR implicano che ogni e.d.f. in ingresso abbia lo stesso tempo di residenza all'interno del sistema (detto a volte anche "tempo-spazio"), definito dall'Eq. (1), dato dal rapporto tra la lunghezza del reattore, L , e la velocità (media), v (le equazioni sono elencate in Tab. 1). Moltiplicando entrambe le grandezze per l'area S della sezione trasversale del PFR, e ricordando che il prodotto tra velocità e sezione restituisce Q [volume/tempo], la portata volumetrica circolante nel reattore, notiamo in Eq. (1) che il tempo-spazio può equivalentemente esprimersi come il rapporto tra il volume del reattore (V) e Q . Per legge cinetica lineare nella concentrazione del reagente limitante (governata da costante cinetica k [1/tempo]), la letteratura [1] riporta, Eq. (2), la soluzione per l'equazione di progetto del PFR (derivante dall'applicazione del bilancio di materia), dove il numero di Damköhler (Da) in Eq. (3) rappresenta il rap-

$$\tau = \frac{L}{v} = \frac{LS}{vS} = \frac{V}{Q} \quad (1)$$

$$x_A^{PFR} = 1 - \exp(-Da) \quad (2)$$

$$Da = k\tau \quad (3)$$

$$t_d = \frac{L^2}{D_{ax}} \quad (4)$$

$$Pe = \frac{t_d}{\tau} = \frac{\frac{L^2}{D_{ax}}}{\frac{L}{v}} = \frac{Lv}{D_{ax}} \quad (5)$$

$$x_A^{ADR} = 1 - C_1 \exp(\lambda_1) - C_2 \exp(\lambda_2) \quad (6)$$

$$\begin{cases} C_1 = -\frac{\lambda_2 \exp(\lambda_2)}{\lambda_1 \exp(\lambda_1) - \lambda_2 \exp(\lambda_2)} \\ C_2 = \frac{\lambda_1 \exp(\lambda_1)}{\lambda_1 \exp(\lambda_1) - \lambda_2 \exp(\lambda_2)} \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} \lambda_1 = \frac{Pe + \sqrt{Pe^2 + 4DaPe}}{2} \\ \lambda_2 = \frac{Pe - \sqrt{Pe^2 + 4DaPe}}{2} \end{cases} \quad (8)$$

$$D_{ax} = D_m + \frac{(d_r v)^2}{192 D_m} \quad (9)$$

Tab. 1 - Equazioni di riferimento

porto tra tempo di residenza (τ) e tempo caratteristico della reazione chimica ($=1/k$ nel nostro caso), ed ha ordine di grandezza tipicamente unitario per reattori ben dimensionati. Pertanto, l'Eq. (2) restituisce una relazione biunivoca tra tempo-spazio (che tiene conto di volume e portata volumetrica) e grado di conversione atteso.

Lungo l'asse di un PFR, si escludono quindi situazioni non ideali quali, ad esempio, retro-miscelazione, fenomeni diffusivi, vortici. Queste non idealità sono condensate in un coefficiente di dispersione assiale, \mathcal{D}_{ax} [lunghezza²/tempo]. Approfondimenti sul calcolo di questo coefficiente sono presentati in Appendice. Il tempo caratteristico che descrive l'occorrenza di tali fenomeni non ideali ha ordine di grandezza espresso in Eq. (4). Definiamo ora il numero di Péclet come il rapporto tra t_d e il tempo di residenza degli e.d.f., Eq. (5). In un PFR, le condizioni di idealità impongono $\mathcal{D}_{ax}=0$ e $Pe \rightarrow \infty$, che equivale a vedere il tempo caratteristico dei fenomeni dispersivi così tanto più lungo del tempo di residenza, che tali fenomeni non interesseranno gli e.d.f. nella loro permanenza nel reattore.

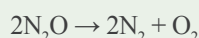
Il reattore a dispersione assiale (ADR)

Se le condizioni di idealità (PFR) in un reattore tubolare non sono rispettate, si può fare riferimento al Reattore a Dispersione Assiale (ADR). Questo modello aggiunge, rispetto al PFR, i fenomeni dispersivi tenuti in conto da \mathcal{D}_{ax} (stavolta non più trascurabile).

Per legge cinetica lineare, la soluzione per l'equazione di progetto dell'ADR è [1] in Eq. (6), dove le due costanti valgono le relazioni in Eq. (7), poste le espressioni in Eq. (8) per $\lambda_{1,2}$. L'Eq. (6), così come l'Eq. (2), riporta una relazione biunivoca tra tempo-spazio (presente in Pe e Da) e grado di conversione. Ci chiediamo ora come si possano comparare le prestazioni attese in un ADR rispetto al caso ideale del PFR. La questione è discussa con l'aiuto della Fig. 2, dove il rapporto tra i due gradi di conversione (rispettivamente, Eqs. (6) e (2)) è riportato in funzione di Da (Eq. (3)), con curve parametriche in Pe (Eq. (5)). Fissato Da , minore è Pe e maggiore è lo scostamento rispetto al caso ideale di PFR (per cui, virtualmente, $Pe \rightarrow \infty$). Si può anche osservare che, per una curva iso-Péclet, l'aumento di Da (quindi, del tempo di residenza) funge da smorzatore delle differenze: infatti, in questo caso tutti gli e.d.f., pur in presenza di backmixing, hanno tempo sufficiente per reagire, e questo toglie peso agli scostamenti dall'idealità. In conclusione, resta il dato di fatto che il rapporto in ordinata è sempre <1 , pertanto il PFR è un modello che tende a sovrastimare le prestazioni d'impianto: la verifica dell'applicabilità delle ipotesi di PFR va fatta (trattiamo la questione a seguire), per evitare di incorrere in valutazioni troppo ottimistiche circa il grado di conversione atteso.

Caso studio della termolisi omogenea del protossido di azoto

Consideriamo la termolisi in fase gassosa del protossido di azoto [2]:



Questo caso studio è qui preso in esame per il suo elevato livello di maturità tecnologica (TRL) e può essere pensato come di rilievo per la decomposizione di N_2O nel processo di produzione dell'acido nitrico (in cui N_2O appare come sottoprodotto), per dare un esempio [3].

Per lo sviluppo di questo caso studio, prenderemo valori numerici finalizzati alla discussione di alcuni aspetti generali. Sia la reazione condotta a temperatura (1100 K) tale da poterla assumere irreversibile. Per tempi di residenza sufficientemente brevi (ordine del secondo), queste condizioni consentono di trascurare l'insorgenza di reazioni indesiderate, e la nostra reazione può descriversi mediante cinetica lineare [4] nella concentrazione di N_2O ("A"), con $k=1,5$ 1/s a pressione atmosferica.

In uno schema di processo in cui N_2O sia da abbattere a valle dello stadio di conversione di NH_3 in NO , ci attendiamo una corrente sufficientemente diluita nel reagente A (ipotizziamo 0,3% in volume per N_2O , con resto - ossia N_2 più altri - da considerarsi inerte ai fini della reazione in esame) da poter trascurare sia gli effetti di esotermicità della reazione (sistema isoterma) che le variazioni di densità connesse alla variazione del numero di moli nel corso della nostra reazione.

I dati dell'esempio sono riassunti in Tab. 2. Consideriamo una unità elementare (reattore di abbattimento, da moltiplicarsi ad

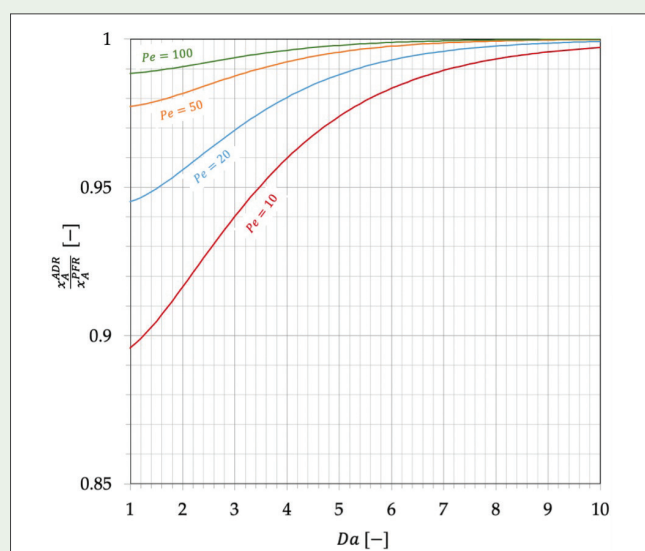


Fig. 2 - Rapporto tra grado di conversione in ADR e PFR in funzione dei numeri di Damköhler (Eq. (3)) e Péclet (Eq. (6)), per cinetica lineare

T	1100 K	Da	1	Pe (Eq. (6))	20
k	1.5 1/s	τ (Eq. (3))	2/3 s	λ_1 (Eq. (9))	20.95
L	10 m	v (Eq. (1))	15 m/s	λ_2 (Eq. (9))	-0.95
d_r	0.025 m	Q (Eq. (1))	$7.36 \cdot 10^{-3}$ m ³ /s	C_1 (Eq. (8))	$1.39 \cdot 10^{-11}$
S	$4.9 \cdot 10^{-4}$ m ²	\mathcal{D}_m	10^{-4} m ² /s	C_2 (Eq. (8))	1
V	$4.9 \cdot 10^{-3}$ m ³	\mathcal{D}_{ax} (Eq. (4))	7.3 m ² /s	x_A^{ADR} (Eq. (7))	0.597
				x_A^{PFR} (Eq. (2))	0.632
				x_A^{ADR}/x_A^{PFR}	0.945

Tab. 2 - Dati caratteristici per il caso studio della termolisi di N₂O (caso-base di $Da=1$)

es. in parallelo a seconda della potenzialità del processo), costituita da un reattore tubolare di geometria nota ($L=10$ m; $d_r=2,5$ cm). Ciò consente di conoscere la sezione trasversale $S=4,9 \cdot 10^{-4}$ m² e il volume $V=4,9 \cdot 10^{-3}$ m³. In questo reattore di circa 5 L, imponiamo il criterio di progettazione $Da=1$ per cui, Eq. (3), risulta $\tau=Da/k=2/3$ s. Usando l'Eq. (1), è $v=L/\tau=15$ m/s che restituisce una portata volumetrica in ingresso al reattore pari a $Q=vS=7,36 \cdot 10^{-3}$ m³/s. Questa portata di circa 7 L/s (alle condizioni di processo), contenente N₂O in inerte, viene elaborata nel nostro reattore tubolare in cui il coefficiente di dispersione assiale, Eq. (9) in Appendice, risulta $\mathcal{D}_{ax}=7,3$ m²/s se la diffusività molecolare in fase gassosa a 1100 K è assunta pari a $\mathcal{D}_m=10^{-4}$ m²/s. La valutazione del numero di Péclet, Eq. (5), restituisce un valore di ca. 20 (usato nei calcoli in Tab. 2). L'importante risultato, qui, è che il sistema non può essere trattato correttamente come un PFR. Con un tempo caratteristico di dispersione assiale pari a 20 volte il tempo di permanenza degli e.d.f. nel reattore, il sistema può però essere risolto considerando il modello ADR. L'applicazione delle Eqs. (2) e (6) fornisce, rispettivamente, $x_A^{PFR}=0,632$ e $x_A^{ADR}=0,597$: come si osserva in Fig. 2, per $Da=1$ e $Pe=20$, il rapporto in ordinata vale 0,945; nel caso concreto, assumere PFR, invece di considerare compiutamente gli effetti delle non idealità sulle prestazioni del reattore tubolare, determina una sovrastima del grado di conversione (+5,9% in valore relativo; +3,5% in valore assoluto), con conseguenti ricadute sui valori di produttività d'impianto (che, nel nostro caso, si traduce in efficacia di abbattimento di N₂O).

Osservazioni ed estensioni

Lo schema presentato può pertanto vedersi come uno stadio di abbattimento primario rispetto al valore di 3000 ppm di N₂O in ingresso. Infatti, specifiche più stringenti richiederebbero gradi di abbattimento nell'ordine di almeno il 70%. Per approfondire questo aspetto, come si è già osservato in Fig. 2, ricordiamo che modifiche in termini di aumento sia di Da che di Pe consentono di avvicinare le prestazioni del reattore ADR a quelle del modello ideale (PFR), considerando inoltre che gli aumenti nel numero di Damköhler sono per se fondamentali al fine di incrementare il grado di conversione. Volendo mantenere fissa la temperatura e la geometria del reattore, per migliorare le prestazioni proponiamo un caso in cui Da sia raddoppiato ($Da=2$) rispetto al valore precedente. Per PFR (reattore ideale), risulta

T	1100 K	Da	2	Pe (Eq. (6))	40
k	1.5 1/s	τ (Eq. (3))	1.33 s	λ_1 (Eq. (9))	41.91
L	10 m	v (Eq. (1))	7.5 m/s	λ_2 (Eq. (9))	-1.91
d_r	0.025 m	Q (Eq. (1))	$3.68 \cdot 10^{-3}$ m ³ /s	C_1 (Eq. (8))	$4.25 \cdot 10^{-21}$
S	$4.9 \cdot 10^{-4}$ m ²	\mathcal{D}_m	10^{-4} m ² /s	C_2 (Eq. (8))	1
V	$4.9 \cdot 10^{-3}$ m ³	\mathcal{D}_{ax} (Eq. (4))	1.8 m ² /s	x_A^{ADR} (Eq. (7))	0.845
				x_A^{PFR} (Eq. (2))	0.865
				x_A^{ADR}/x_A^{PFR}	0.978

Tab. 3 - Dati caratteristici per il caso studio della termolisi di N₂O (caso modificato con $Da=2$)

ora $x_A^{PFR}=0,865$. I risultati sono riportati in Tab. 3. Raddoppiare il numero di Damköhler significa, nei fatti, raddoppiare il tempo di residenza medio (τ), che si traduce nel dimezzamento della velocità e, quindi, della portata Q . La diminuzione di v implica una diminuzione nel coefficiente di dispersione assiale, che mostra una dipendenza "ripida" dalla velocità come ci istruisce la discussione in Appendice. Ciò fa sì che, al netto, diminuzioni in velocità determinino aumenti nel numero di Péclet (Eq. (5)), nel senso che diminuiscono le occasioni, per gli e.d.f., di spostarsi tra linee di flusso a differente quota radiale, riducendo gli effetti di non idealità (naturalmente, evitando di abbassare troppo la velocità, altrimenti incorreremmo in fenomeni di moto laminare, per cui bisognerebbe adottare altri modelli reattoristici). Il numero di Pe vale qui ca. 40, e $x_A^{ADR}=0,845$: come si osserva in Fig. 2, per $Da=2$ e $Pe=40$, il rapporto in ordinata vale 0,978. Notiamo quindi come i due comportamenti reattoristici ora si stiano avvicinando, e come un leggero sovradimensionamento ($Da=2$ vs. 1) abbia permesso di raggiungere gradi di abbattimento di ca. 85% (vs. 60%). Naturalmente, ciò è fatto a spese del dimezzamento della portata da trattare a parità di temperatura e geometria, che chiama (ad es.) ad un raddoppio del numero di tubolari da porre in parallelo per elaborare l'intera portata in gioco.

APPENDICE:

COEFFICIENTE DI DISPERSIONE ASSIALE

Il coefficiente di dispersione assiale, \mathcal{D}_{ax} , ha le stesse dimensioni di una diffusività molecolare degli e.d.f., \mathcal{D}_m , ed è ad essa legato da relazioni di letteratura che comprendono geometria del sistema e velocità, come ad es. in Eq. (9), dove d_r è il diametro del condotto tubolare.

Il coefficiente di dispersione assiale entra nel modello ADR che, va detto, è valido solo se Pe , Eq. (5), si mantiene sufficientemente elevato (ad es., Pe almeno pari a 10), a significare che i fenomeni che fanno discostare il sistema da un PFR sono (sia pur non più trascurabili) di minore rilevanza rispetto ai moti convettivi (dominati dalla velocità v).

BIBLIOGRAFIA

- [1] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, J. Wiley & Sons, New York, 1999.
- [2] X. Wu, J. Du *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2024, **53**, 8379.
- [3] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn *et al.*, *Appl. Cat. B Environ.*, 2003, **44**, 117.
- [4] A. Karabeyoglu, J. Dyer *et al.*, *Proc. AIAA*, 2008.