

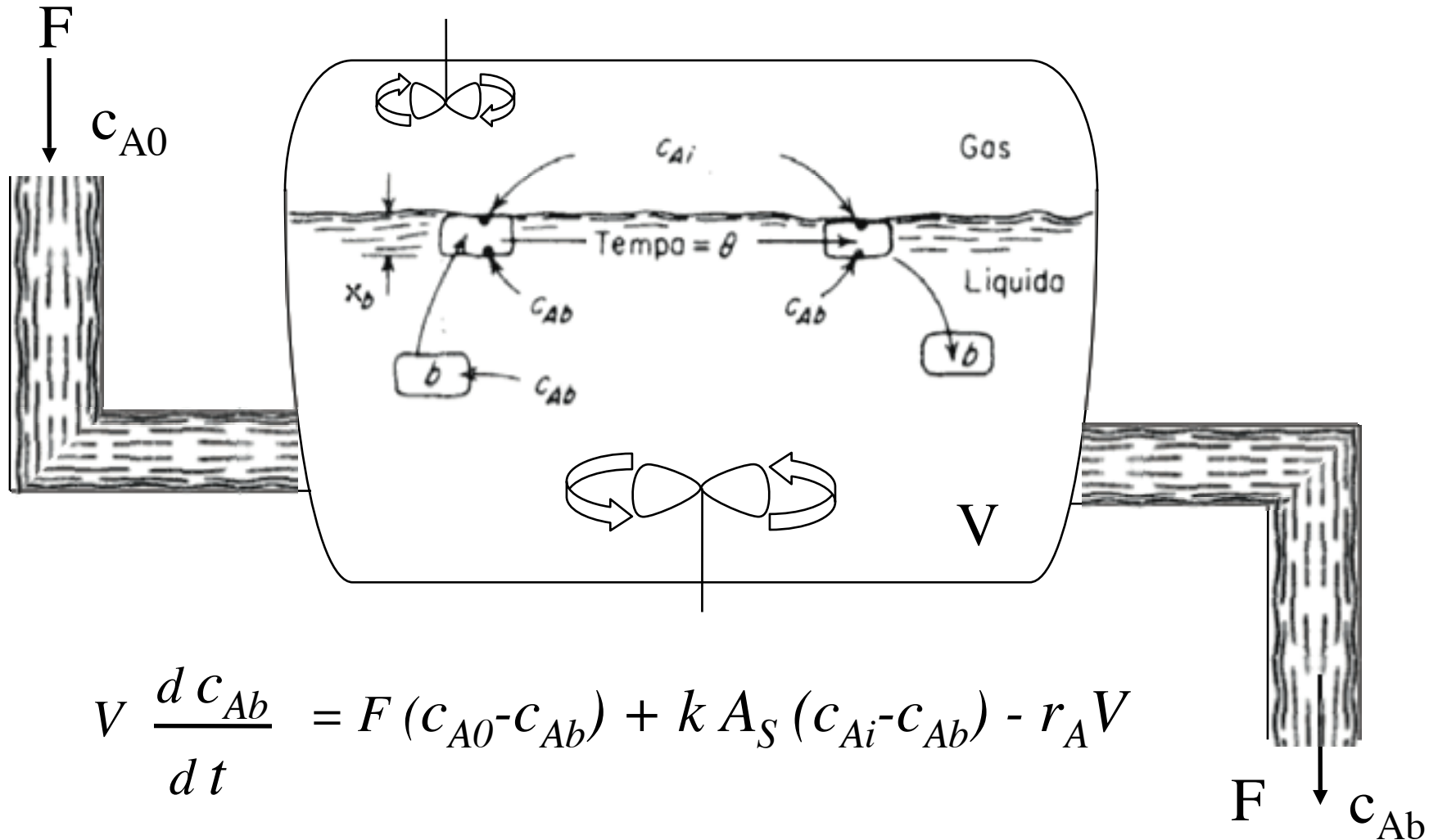
# Assorbimento con reazione chimica omogenea

Fenomeni di Trasporto

# Assorbimento con Reazione



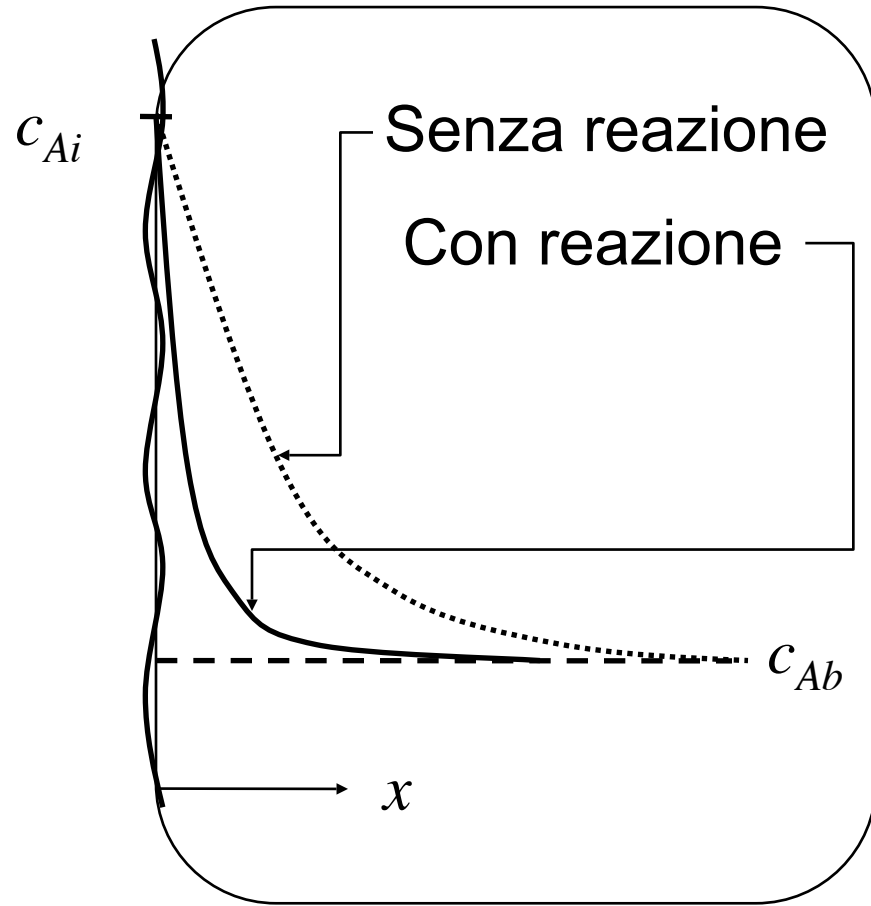
$A$ ,  $B$  e  $P$  sono diluiti in  $S$



$$V \frac{d c_{Ab}}{d t} = F (c_{A0} - c_{Ab}) + k A_S (c_{Ai} - c_{Ab}) - r_A V$$

# Assorbimento con Reazione

Consideriamo l'elemento a contatto con la superficie



Le equazioni di bilancio che descrivono l'assorbimento sono:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{AS} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - r_A$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \mathcal{D}_{BS} \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} - r_B$$

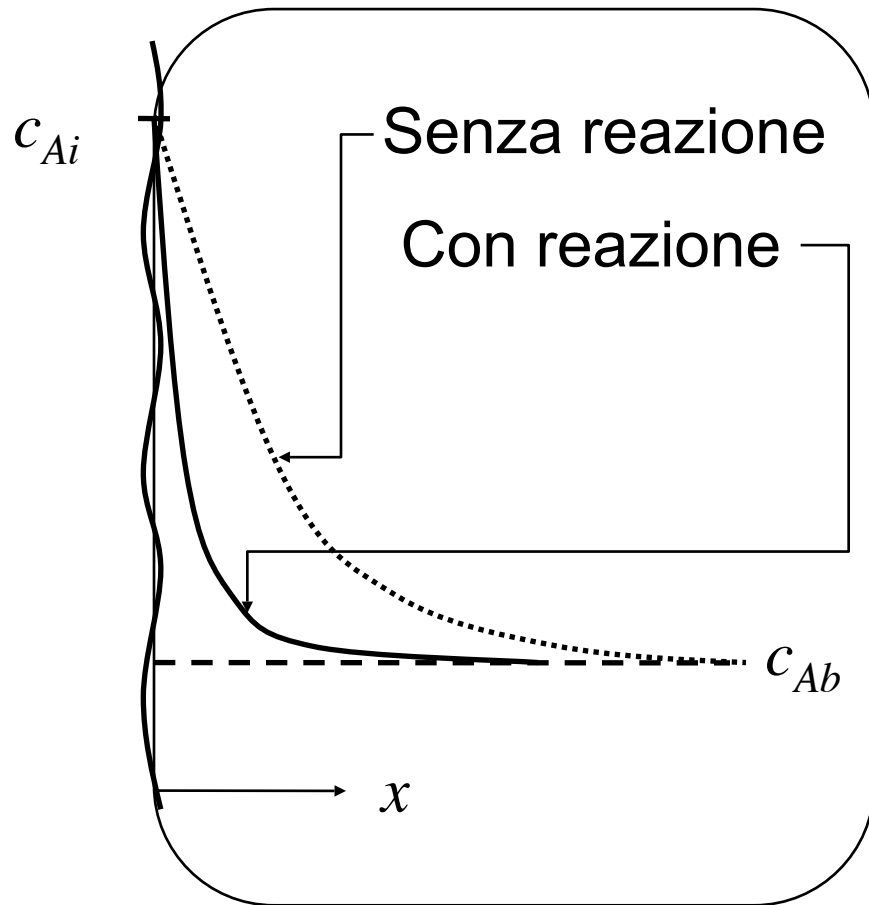
$$\frac{1}{a} r_A = \frac{1}{b} r_B$$

$$r_A = r_A(c_A, c_B)$$

# Assorbimento con Reazione



Assumiamo  $B$  in eccesso



Le equazioni di bilancio che descrivono l'assorbimento sono:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{AS} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - r_A$$

$$r_A = r_A(c_A) = k_n c_A^n$$

# Assorbimento con Reazione



Valutiamo l'ordine di grandezza del termine di reazione

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{AS} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - \boxed{k_n c_A^n}$$

Definiamo una velocità media di reazione

$$\bar{r}_A = \frac{l}{c_{Ai} - c_{Ab}} \int_{c_{Ab}}^{c_{Ai}} r_A dc_A$$

Definiamo un tempo caratteristico di reazione

$$t_r = \frac{c_{Ai} - c_{Ab}}{2 \bar{r}_A}$$

Se  $r_A = k_n c_A^n$  allora  $t_r = \frac{c_{Ai} - c_{Ab}}{2 \bar{r}_A} = \frac{l}{k_n} \frac{n+1}{2} \frac{(c_{Ai} - c_{Ab})^2}{c_{Ai}^{n+1} - c_{Ab}^{n+1}}$

Se  $n=1$  e  $c_{Ab} \ll c_{Ai}$  (caso comune),  $t_r = l/k_n$

# Assorbimento con Reazione

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{AS} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - k_n c_A^n$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} \approx \frac{c_{Ai} - c_{Ab}}{t_{av}}$$

$t_{av}$  è il tempo medio di permanenza in superficie

$$k_n c_A^n \approx \frac{c_{Ai} - c_{Ab}}{t_r}$$

$t_r$  è il tempo medio di reazione

Se  $t_{av} \ll t_r$  il termine di reazione è trascurabile: **Reazioni lente**

Tipicamente, essendo  $t_{av} = 10^{-2}-10^{-3}s$ , avviene quando  $t_r \gg 10^{-2}s$

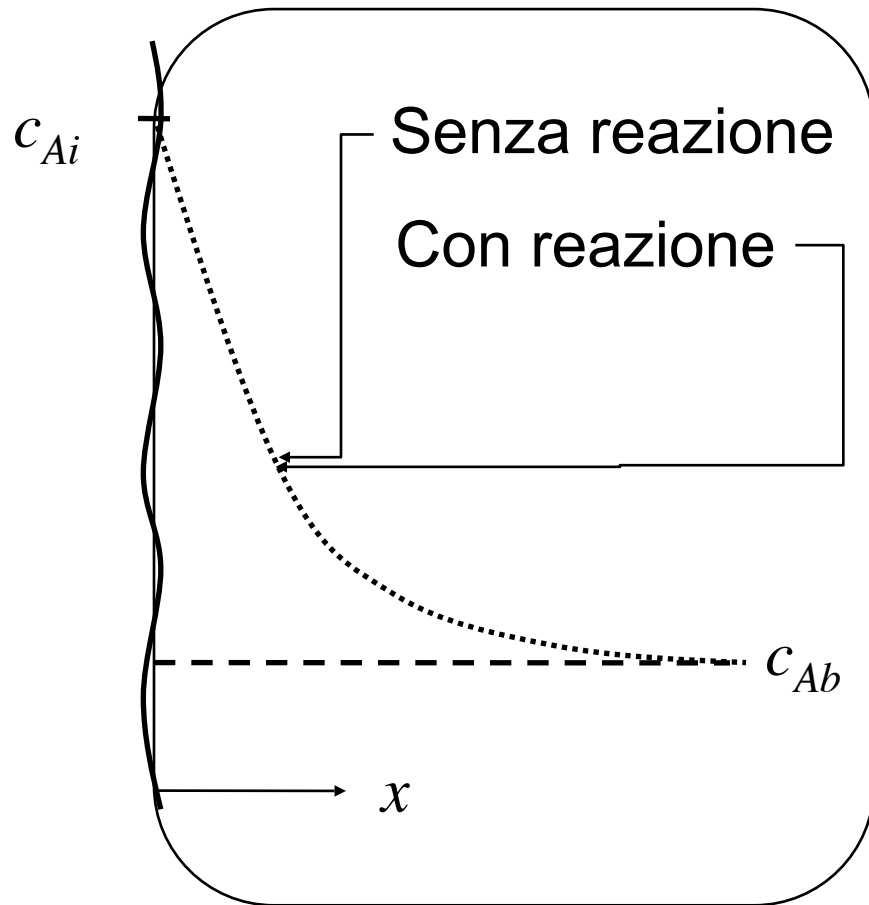
Se  $t_{av} \gg t_r$  il termine di accumulo è trascurabile: **Reazioni veloci**

Tipicamente, questo avviene quando  $10^{-3}s \gg t_r > 10^{-6}s$

Se  $t_r \rightarrow 0$ , ossia quando  $t_r < 10^{-6}s$ , si hanno **Reazioni istantanee**

Reazione lenta:  $t_{av} \ll t_r$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{AS} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2}$$

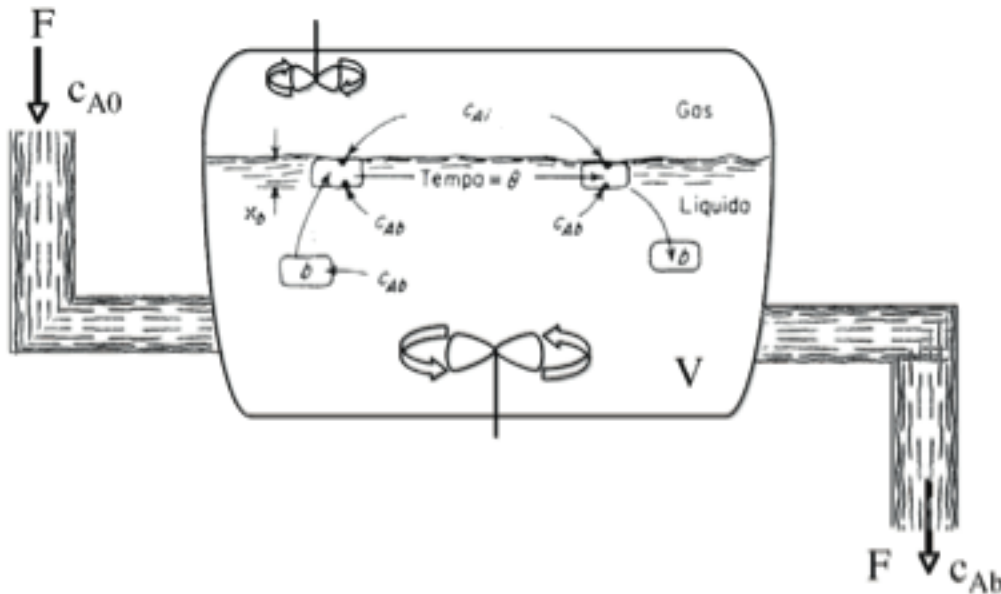


La reazione non modifica il profilo di concentrazione, e quindi il flusso all'interfaccia non viene influenzato

$$k = \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{AS}}{t_{av}}}$$

Reazione lenta:  $t_{av} \ll t_r$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{AS} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad k = \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{AS}}{t_{av}}}$$



Nel bilancio complessivo sul reattore il termine di reazione contribuisce a mantenere basso  $c_{Ab}$  e quindi...

$$V \frac{d c_{Ab}}{d t} = F (c_{A0} - c_{Ab}) + \boxed{k A_S (c_{Ai} - c_{Ab})} - \boxed{r_A V}$$

...a mantenere alta la forza spingente.

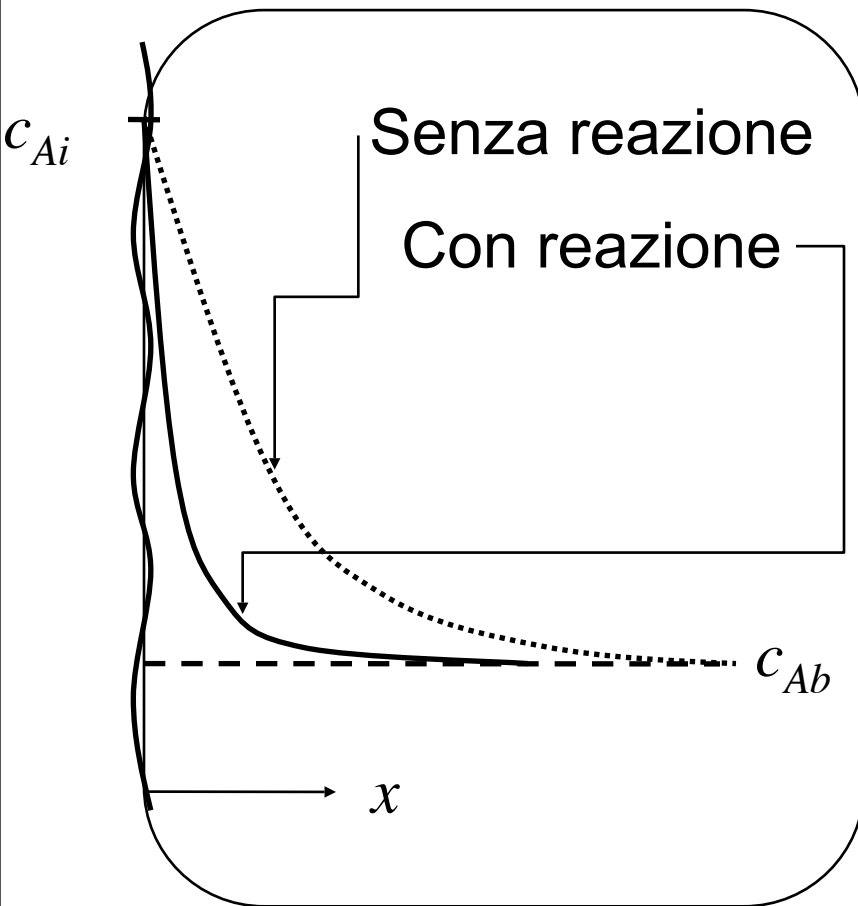


Reazione veloce:  $t_{av} \gg t_r$

$$\mathcal{D}_{AS} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} = k_n c_A^n$$

$$x = 0 \quad c_A = c_{Ai}$$

$$x = \infty \quad \frac{\partial c_A}{\partial x} = 0, c_A = c_{Ab}$$



ponendo  $j_{Ax} = -\mathcal{D}_{AS} \frac{\partial c_A}{\partial x}$

L'equazione diventa:

$$j_{Ax} \frac{\partial j_{Ax}}{\partial c_A} = \mathcal{D}_{AS} k_n c_A^n$$

con le condizioni al contorno:

$$x = 0 \quad c_A = c_{Ai} \quad j_{Ax} = j_{Ai}$$

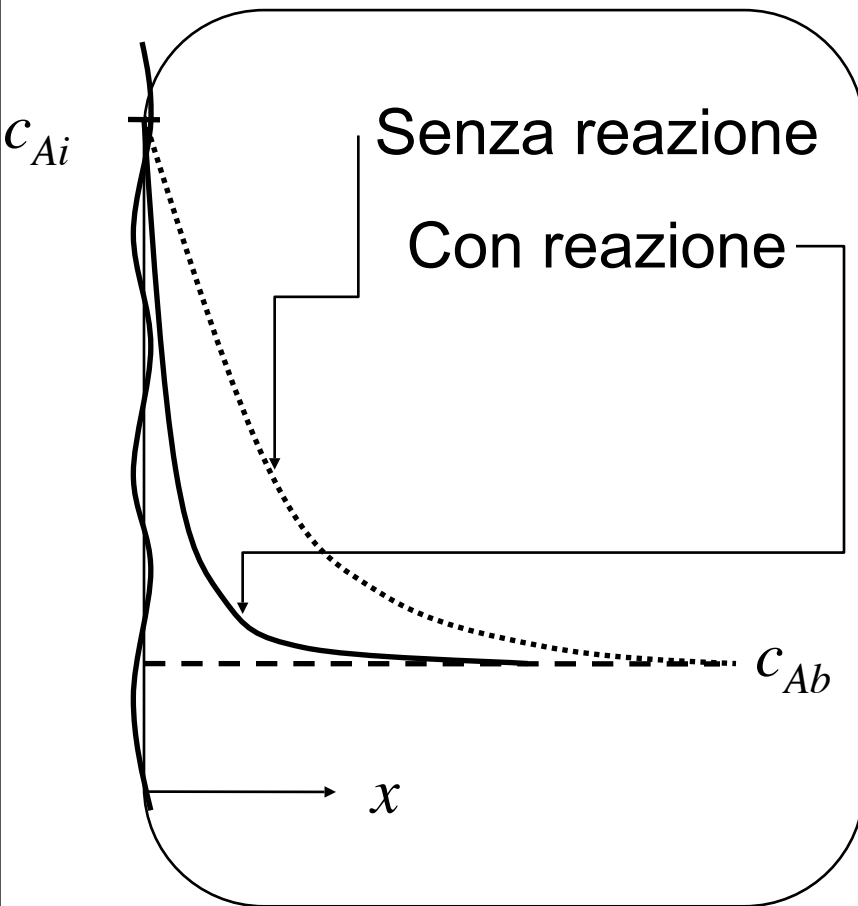
$$x = \infty \quad c_A = c_{Ab} \quad j_{Ax} = 0$$

Reazione veloce:  $t_{av} \gg t_r$

$$j_{Ax} \frac{\partial j_{Ax}}{\partial c_A} = \mathcal{D}_{AS} k_n c_A^n$$

$$x = 0 \quad c_A = c_{Ai} \quad j_{Ax} = j_{Ai}$$

$$x = \infty \quad c_A = c_{Ab} \quad j_{Ax} = 0$$



$$j_{Ai}^2 = 2 \mathcal{D}_{AS} k_n \frac{c_{Ab}^{n+1} - c_{Ai}^{n+1}}{n+1} = \frac{\mathcal{D}_{AS}}{t_r} (c_{Ab} - c_{Ai})^2$$

$$k = \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{AS}}{t_r}}$$

Il coefficiente di scambio aumenta per effetto della reazione chimica

Reazione veloce:  $t_{av} \gg t_r$

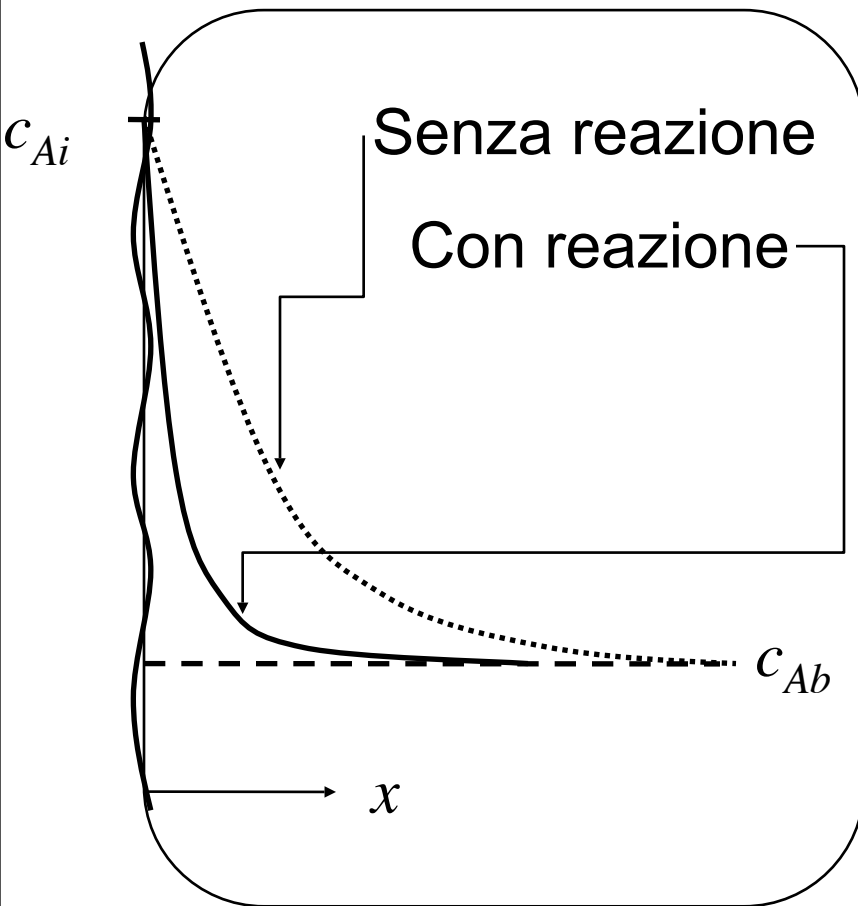
$$k = \sqrt{\frac{D_{AS}}{t_r}}$$

Il coefficiente di scambio aumenta per effetto della reazione chimica

Si definisce un *fattore di incremento*:

$$I = \frac{j_{Ai}|_{con\ reazione}}{j_{Ai}|_{senza\ reazione}} = \sqrt{\frac{t_{av}}{t_r}}$$

Talvolta  $I$  viene denominato *numero di Hatta*: **Ha**



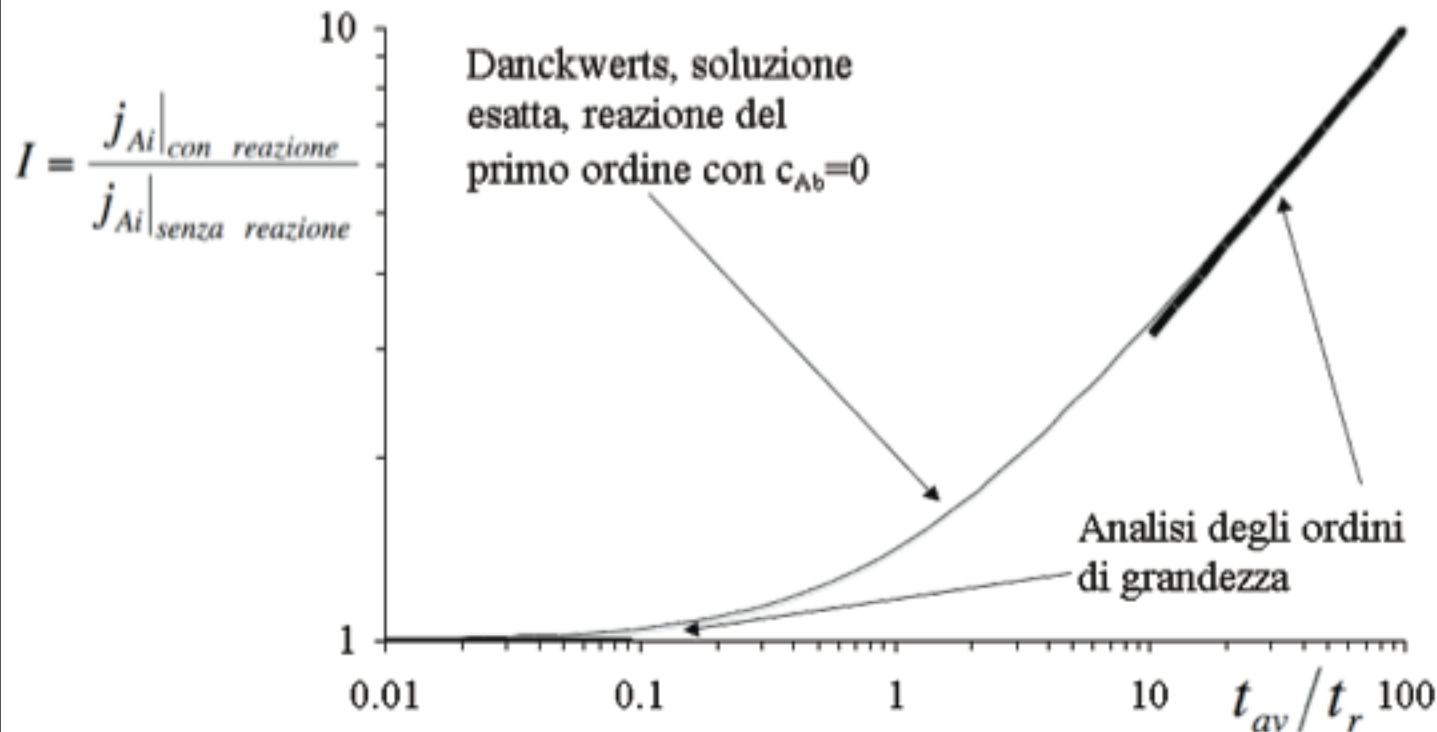
# Assorbimento con reazione:

Soluzione di Danckwerts (1951)

Per una reazione del primo ordine, con  $c_{Ab}=0$ , la soluzione esatta del problema di diffusione con reazione chimica fornisce:

$$k = \sqrt{D_{AS} \left( \frac{1}{t_r} + \frac{1}{t_{av}} \right)}$$

$$I = \frac{j_{Ai}|_{con\ reazione}}{j_{Ai}|_{senza\ reazione}} = \sqrt{1 + \frac{t_{av}}{t_r}}$$

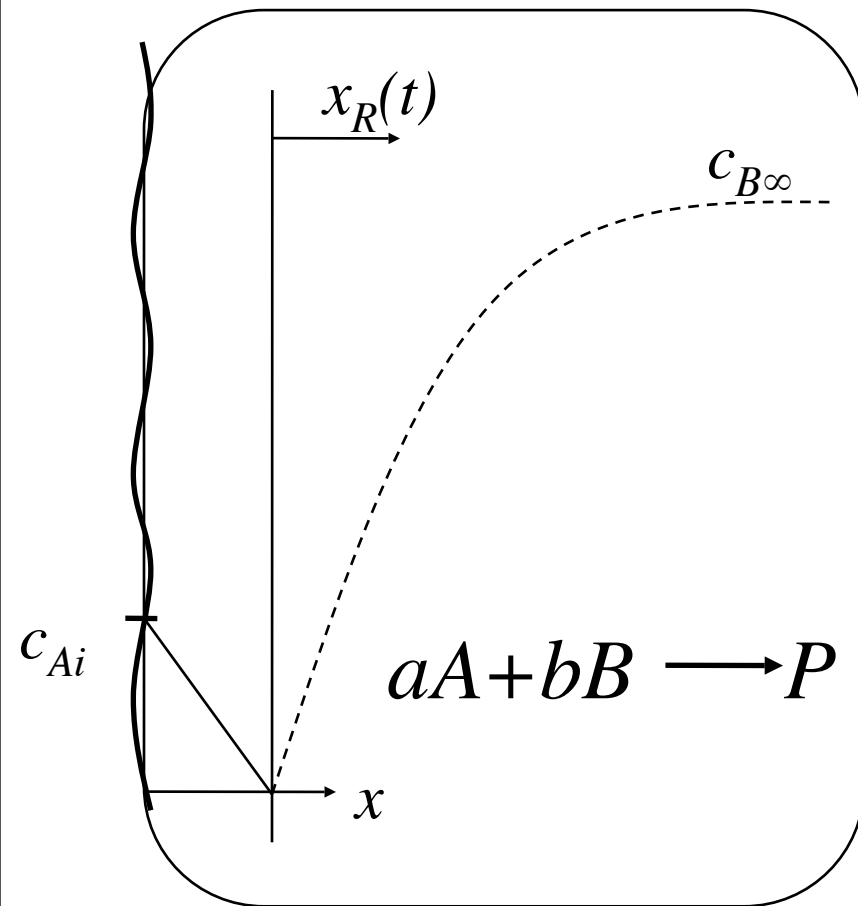


# Reazione istantanea: $t_r \rightarrow 0$

La reazione avviene su un fronte che avanza nel tempo

Sono presenti due zone:

- una, vicino all'interfaccia, in cui è presente solo  $A$  con una concentrazione che va da  $c_{Ai}$  a  $0$
- un'altra in cui è presente solo  $B$  con una concentrazione che va da  $0$  a  $c_{B\infty}$



# Reazione istantanea: $t_r \rightarrow 0$

Le equazioni che descrivono il sistema sono:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{AS} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad 0 \leq x \leq x_R(t)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \mathcal{D}_{BS} \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \quad x_R(t) \leq x < \infty$$

E le condizioni al contorno sono:

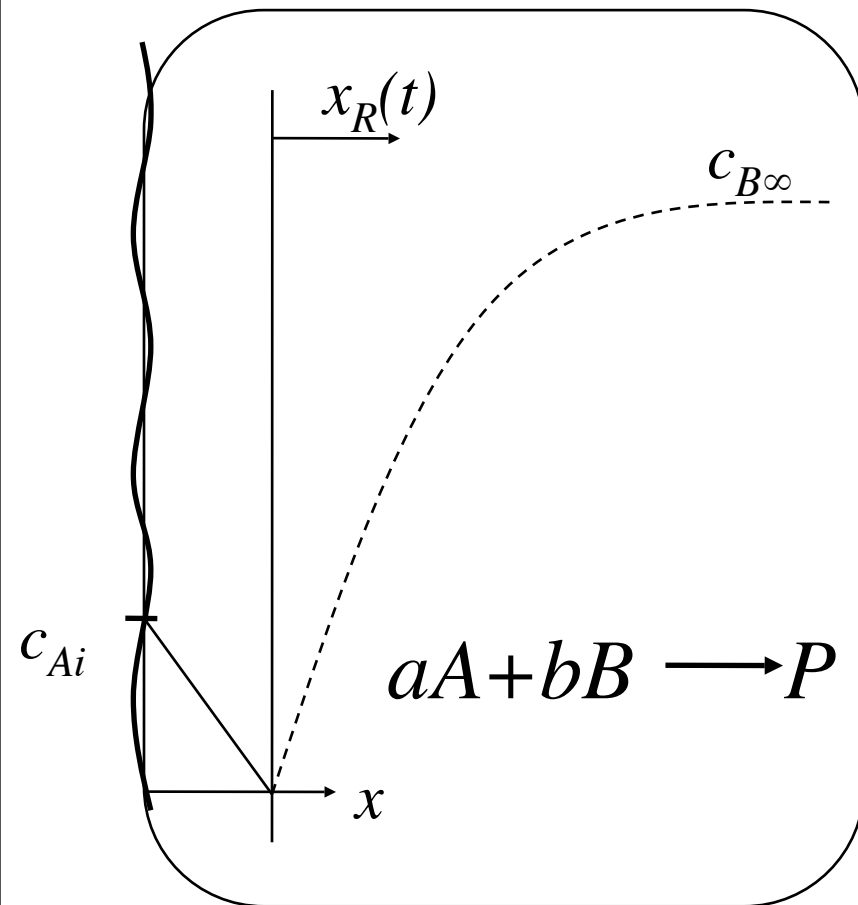
$$t = 0, \quad c_B = c_{B\infty}$$

$$x = 0, \quad c_A = c_{Ai}$$

$$x = x_R(t), \quad c_A = c_B = 0$$

$$x = x_R(t), \quad -\frac{1}{a} \mathcal{D}_{AS} \frac{\partial c_A}{\partial x} = +\frac{1}{b} \mathcal{D}_{BS} \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

$$x = \infty, \quad c_B = c_{B\infty}$$



# Reazione istantanea: $t_r \rightarrow 0$

La soluzione è:

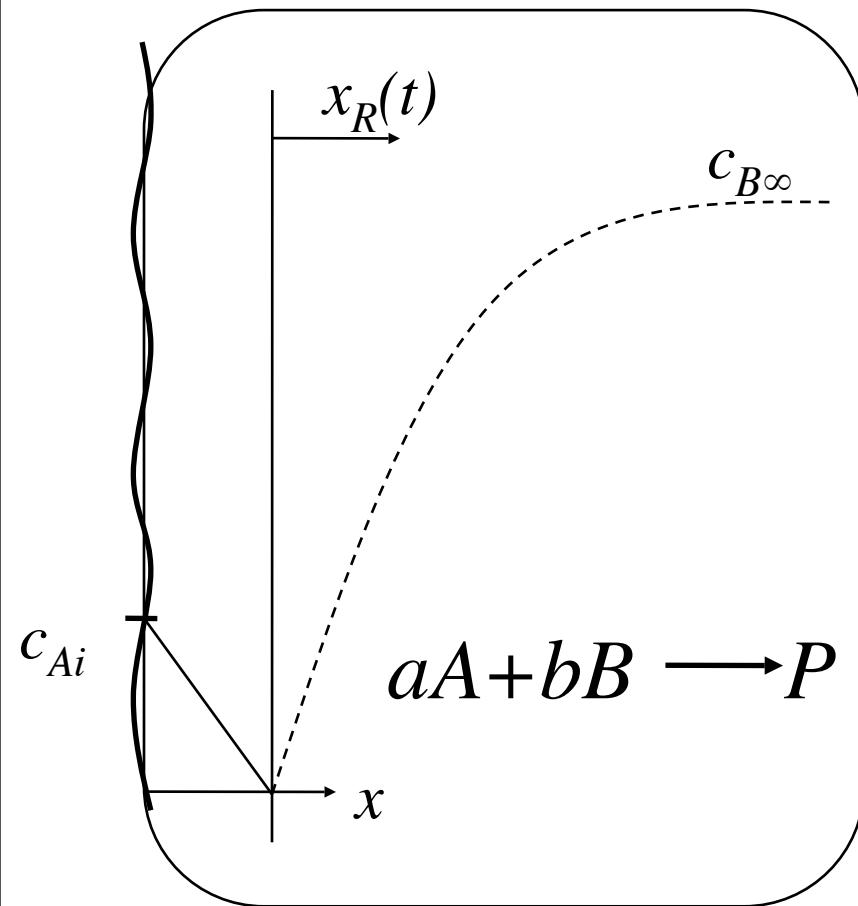
$$\frac{c_A}{c_{Ai}} = 1 - \frac{\text{erf}(x/\sqrt{4\mathcal{D}_{AS}t})}{\text{erf}(x_R/\sqrt{4\mathcal{D}_{AS}t})}$$

$$\frac{c_B}{c_{B\infty}} = 1 - \frac{1 - \text{erf}(x/\sqrt{4\mathcal{D}_{BS}t})}{1 - \text{erf}(x_R/\sqrt{4\mathcal{D}_{BS}t})}$$

$$1 - \text{erf} \sqrt{\frac{\gamma}{\mathcal{D}_{BS}}} = \frac{ac_{B\infty}}{bc_{Ai}} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{BS}}{\mathcal{D}_{AS}}} \text{erf} \sqrt{\frac{\gamma}{\mathcal{D}_{AS}}} \exp\left(\frac{\gamma}{\mathcal{D}_{AS}} - \frac{\gamma}{\mathcal{D}_{BS}}\right)$$

$$\gamma = \frac{x_R^2}{4t} = \text{cost.}$$

Il fronte di reazione avanza con la radice quadrata del tempo



# Reazione istantanea: $t_r \rightarrow 0$

La soluzione è:

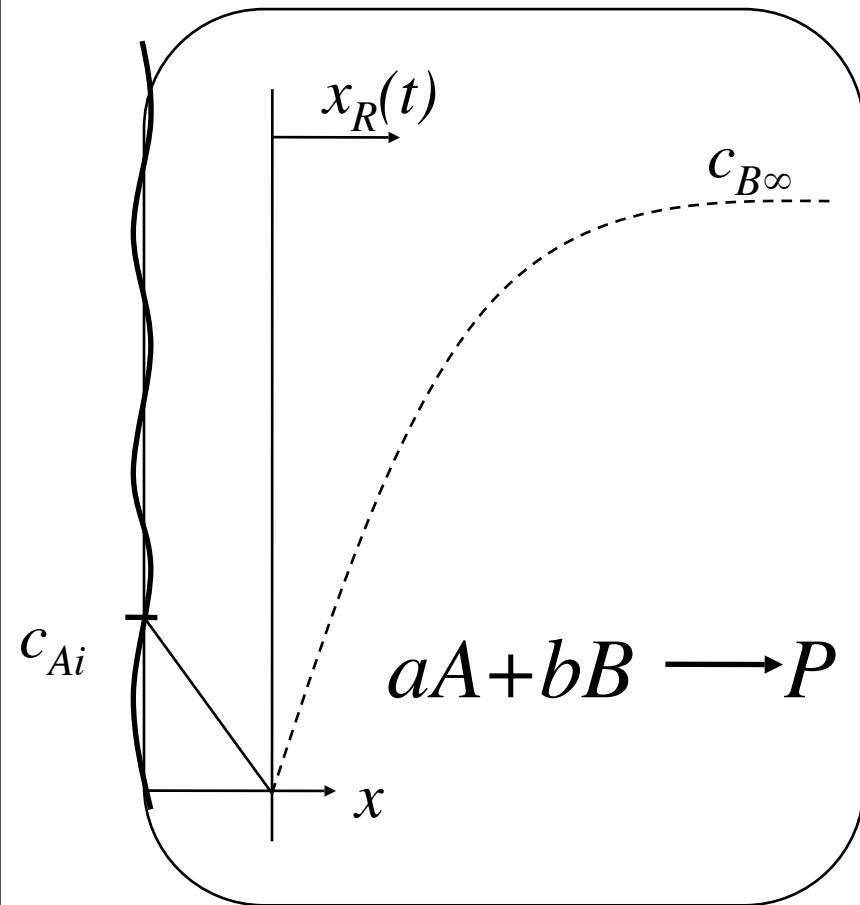
$$\frac{c_A}{c_{Ai}} = 1 - \frac{\operatorname{erf}(x/\sqrt{4\mathcal{D}_{AS}t})}{\operatorname{erf}(x_R/\sqrt{4\mathcal{D}_{AS}t})}$$

$$\gamma = \frac{x_R^2}{4t} = \text{cost.}$$

$$-\mathcal{D}_{AS} \left. \frac{\partial c_A}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{c_{Ai}}{\operatorname{erf}\sqrt{\gamma/\mathcal{D}_{AS}}} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{AS}}{\pi t}}$$

$$k = \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{AS}}{t_{av}}} \frac{1}{\operatorname{erf}\sqrt{\gamma/\mathcal{D}_{AS}}}$$

$$\mathbf{I} = \frac{1}{\operatorname{erf}\sqrt{\gamma/\mathcal{D}_{AS}}}$$





# Reazione istantanea: $t_r \rightarrow 0$

$$I = \frac{1}{\operatorname{erf} \sqrt{\gamma / \mathcal{D}_{AS}}}$$

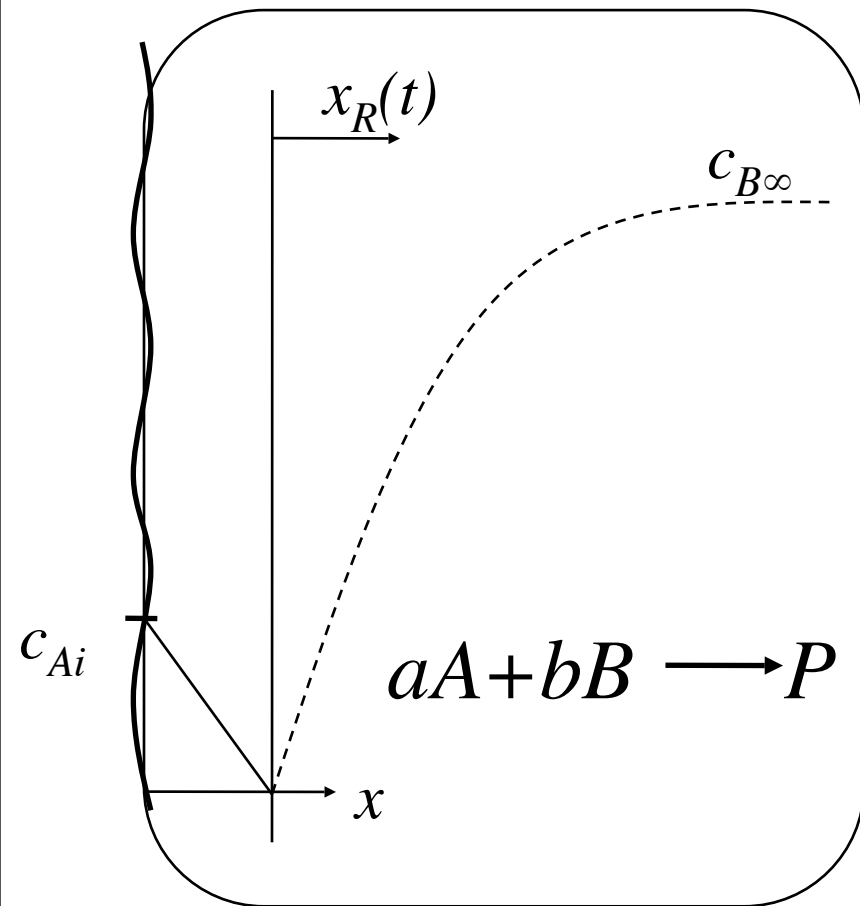
$$1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\gamma}{\mathcal{D}_{BS}}} = \frac{ac_{B\infty}}{bc_{A0}} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{BS}}{\mathcal{D}_{AS}}} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\gamma}{\mathcal{D}_{AS}}} \exp\left(\frac{\gamma}{\mathcal{D}_{AS}} - \frac{\gamma}{\mathcal{D}_{BS}}\right)$$

Se  $\mathcal{D}_{AS} = \mathcal{D}_{BS}$

$$k = \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{AS}}{t_{av}}} \frac{1}{\operatorname{erf} \sqrt{\gamma / \mathcal{D}_{AS}}} = \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{AS}}{t_{av}}} \left(1 + \frac{ac_{B\infty}}{bc_{Ai}}\right)$$

$$I = \frac{1}{\operatorname{erf} \sqrt{\gamma / \mathcal{D}_{AS}}} = 1 + \frac{ac_{B\infty}}{bc_{Ai}}$$

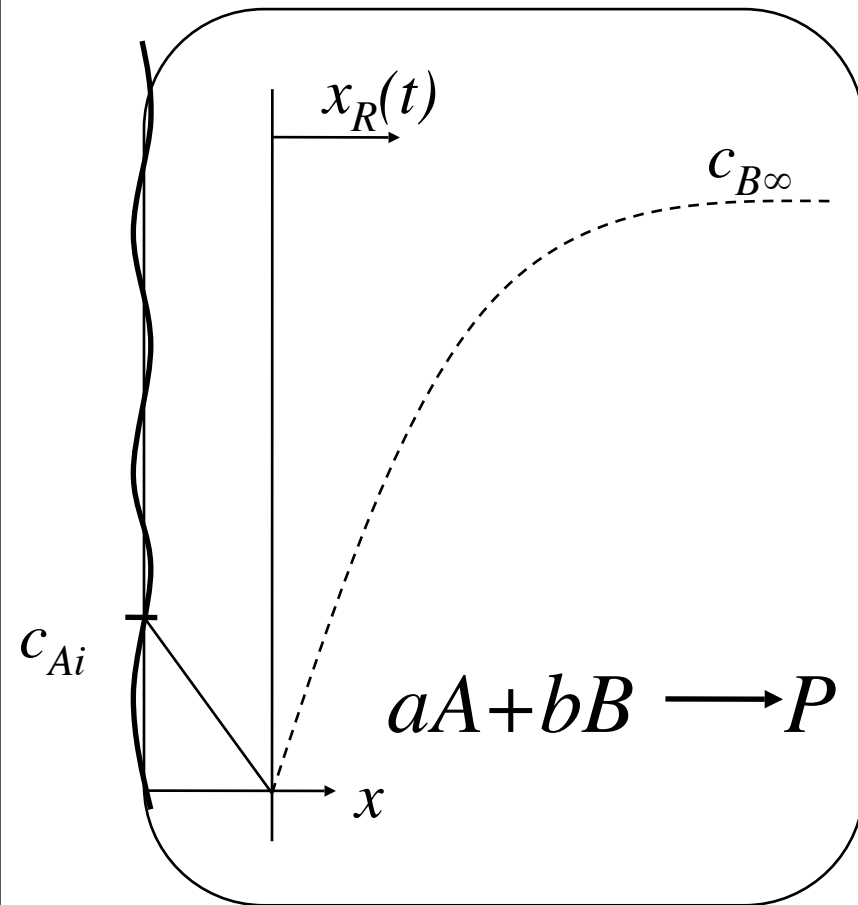
Oss.:  $\frac{c_{B\infty}}{c_{Ai}}$  può arrivare a valori anche di  $10^2$ - $10^3$



# Reazione istantanea: $t_r \rightarrow 0$

$$I = \frac{1}{\operatorname{erf} \sqrt{\gamma / \mathcal{D}_{AS}}}$$

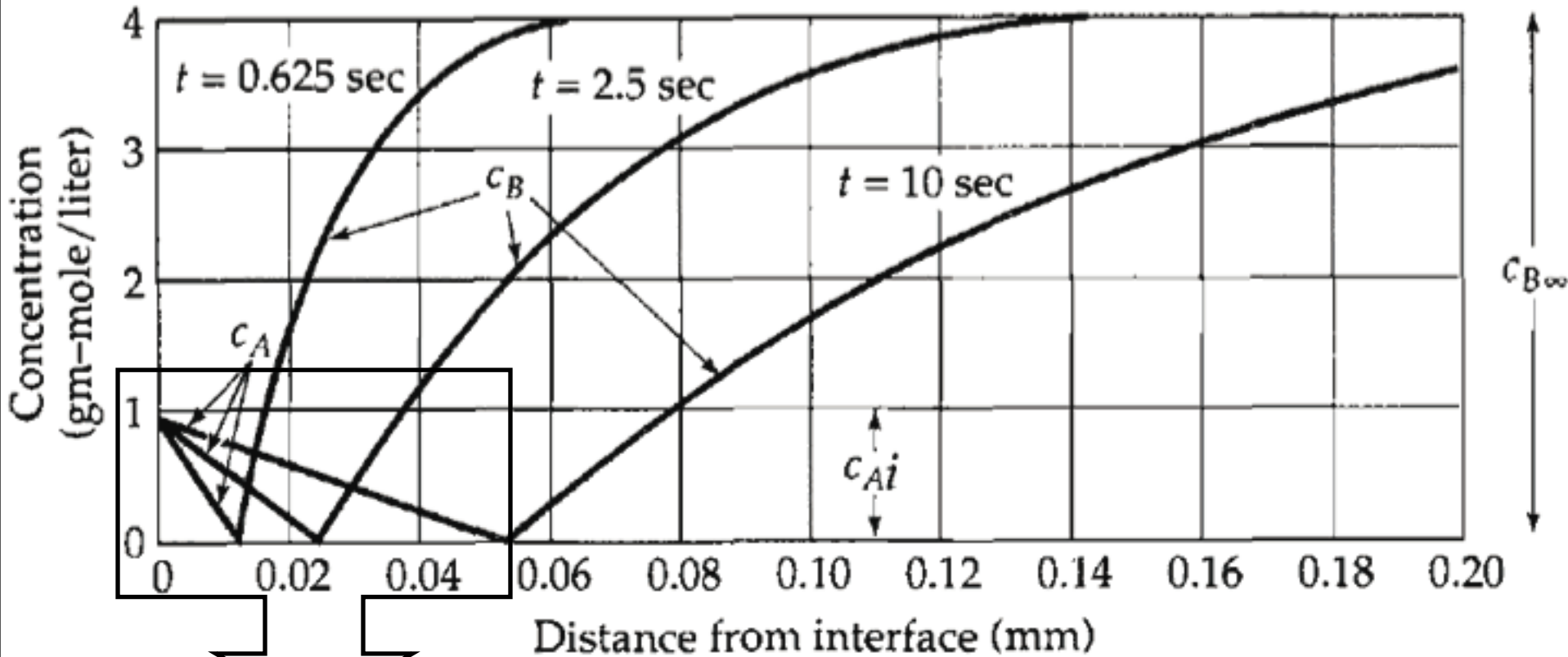
Una buona approssimazione, valida anche quando le diffusività sono diverse, è



$$I \cong 1 + \frac{ac_{B\infty}}{bc_{Ai}} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{BS}}{\mathcal{D}_{AS}}}$$

Oss.:  $\frac{c_{B\infty}}{c_{Ai}}$  può arrivare a valori anche di  $10^2$ - $10^3$

# Reazione istantanea: $t_r \rightarrow 0$



Se, come di solito si verifica,  $c_{Ai} \ll c_{B\infty}$ , il profilo di  $c_A$  è lineare

# Assorbimento con Reazione

Se  $t_{av} \ll t_r$  : **Reazioni lente**

Tipicamente, questo avviene quando  $t_r \gg 10^{-2}s$

$$k = \sqrt{\frac{D_{AS}}{t_{av}}} \quad I=1$$

Se  $t_{av} \gg t_r$  : **Reazioni veloci**

Tipicamente, questo avviene quando  $10^{-3}s \gg t_r > 10^{-6}s$

$$k = \sqrt{\frac{D_{AS}}{t_r}} \quad I = \sqrt{\frac{t_{av}}{t_r}}$$

Se  $t_r \rightarrow 0$  : **Reazioni istantanee**

Avviene quando  $t_r < 10^{-6}s$

$$k \cong \sqrt{\frac{D_{AS}}{t_{av}}} \left( 1 + \frac{ac_{B\infty}}{bc_{Ai}} \sqrt{\frac{D_{BS}}{D_{AS}}} \right) \quad I \cong 1 + \frac{ac_{B\infty}}{bc_{Ai}} \sqrt{\frac{D_{BS}}{D_{AS}}}$$