

*Università di Roma "La Sapienza" – A.A. 2004/05*

## **Controllo dei Processi**

### **Modellistica - Parte 1**

Prof. Leonardo Lanari  
*DIS, Università di Roma "La Sapienza"*

# Principi di modellistica

## Principi di conservazione

- Conservazione della massa
- Bilanciamento dei componenti
- Conservazione dell'energia
- Conservazione della quantità di moto

## Relazioni costitutive

(necessarie per poter esplicitare le varie componenti delle leggi generali di conservazione)

- Cinetica chimica
- Relazioni termodinamiche
- Proprietà della materia
- Equazioni di trasporto

## Principi di conservazione: conservazione della massa

Caso particolare del principio di conservazione generale

(La quantità accumulata di una certa grandezza contenuta nel sistema è data dal bilancio tra quanto entra nel sistema, quanto ne esce e l'eventuale produzione/consumo interno)

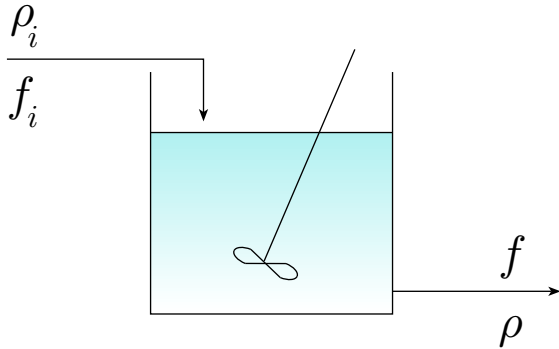
$$\left( \begin{array}{c} \text{Flusso in ingresso} \\ \text{di massa} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Flusso in uscita} \\ \text{di massa} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Variazione temporale} \\ \text{di massa nel sistema} \end{array} \right)$$

formulazione alternativa

$$\left( \begin{array}{c} \text{Tasso di immissione} \\ \text{di massa} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Tasso di uscita} \\ \text{di massa} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Tasso di accumulazione} \\ \text{di massa nel sistema} \end{array} \right)$$

## Principi di conservazione: conservazione della massa - es. serbatoio

Si consideri un serbatoio contenente un liquido *perfettamente mescolato*.



$f_i, f$  = flussi volumetrici in ingresso e in uscita  $\text{m}^3/\text{s}$

$\rho_i, \rho$  = densità liquido in ingresso e in uscita,  $\text{kg}/\text{m}^3$

$V$  = volume liquido nel serbatoio,  $\text{m}^3$

Secondo il principio di conservazione della massa si ottiene

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = f_i \rho_i - f \rho$$

Assumere che il liquido sia perfettamente mescolato equivale all'affermare che la densità è indipendente dalla variabile spaziale all'interno del serbatoio (e la densità in uscita è uguale a quella all'interno del serbatoio).

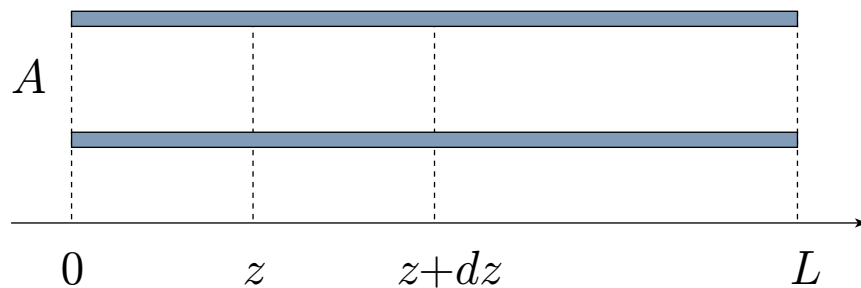
Caso particolare:  $\rho_i = \rho = \text{cost}$ ,  $V = Ah(t)$ ,  $A = \text{cst}$

$$A \frac{dh(t)}{dt} = f_i(t) - f(t)$$

## Principi di conservazione: conservazione della massa - es. fluido in condotta

Si consideri la condotta schematizzata come un cilindro a diametro costante.

$$\begin{array}{ll} \rho(t, z) & \rho(t, z+dz) \\ v(t, z) & v(t, z+dz) \end{array}$$



$v(t, z)$  = velocità fluido m/s

$\rho(t, z)$  = densità fluido kg/m<sup>3</sup>

$A$  = area sezione cilindro m<sup>2</sup>

Nell'ipotesi di flusso turbolento si può assumere che ogni porzione verticale infinitesimale di fluido si muova come un'unica unità (non ci sono gradienti di velocità radiali). La densità e la velocità del fluido possono variare sia nel tempo che nella direzione del moto  $z$ .

Si applica il principio della conservazione della massa alla porzione infinitesimale di fluido compresa tra  $z$  e  $z + dz$ .

La massa entrante in  $z$  è pari a

$$v(t, z)A\rho(t, z)$$

mentre in  $z + dz$  la massa uscente è pari a

$$v(t, z + dz)A\rho(t, z + dz)$$

La variazione temporale della massa nell'elemento infinitesimo è pari a

$$\frac{\partial(A dz \rho(t, z))}{\partial t} = \frac{\partial \rho(t, z)}{\partial t} A dz$$

Si ha quindi

$$\frac{\partial \rho(t, z)}{\partial t} A dz = v(t, z) A \rho(t, z) - v(t, z + dz) A \rho(t, z + dz)$$

Si può approssimare l'ultimo termine tramite un'espansione in serie di Taylor

$$f(z + dz) \approx f(z) + \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_z dz$$

e quindi

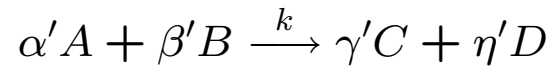
$$v(t, z + dz) A \rho(t, z + dz) \approx Av(t, z) \rho(t, z) + \frac{A \partial(v(t, z) \rho(t, z))}{\partial z} dz$$

L'equazione di continuità approssimata è pari a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(v\rho)}{\partial z} = 0$$

## Principi di conservazione: bilanciamento dei componenti

Si consideri la generica reazione chimica, ad esempio di 4 componenti  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$



con  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  e  $\eta'$  i **coefficienti stechiometrici** e  $k$  costante di velocità di reazione.

La quantità di ogni componente può essere espressa in **moli\***.

Per ogni componente  $i$  si può scrivere un'equazione di bilanciamento delle moli (unità: moli per unità di tempo):

$$\begin{pmatrix} \text{Flusso} \\ \text{in ingresso} \\ \text{di moli} \\ i\text{-esimo comp.} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{Flusso} \\ \text{in uscita} \\ \text{di moli} \\ i\text{-esimo comp.} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{Tasso} \\ \text{di formazione} \\ \text{di moli} \\ i\text{-esimo comp.} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Variazione} \\ \text{temporale} \\ \text{di moli} \\ i\text{-esimo comp.} \end{pmatrix}$$

\*Una mole di  $A$  è costituita da un numero di Avogadro di molecole/atomi di  $A$ .

## Principi di conservazione: bilanciamento dei componenti

Se abbiamo  $n$  componenti si avranno  $n$  equazioni.

**Att.** Le  $n$  equazioni di bilanciamento dei componenti insieme all'equazione di conservazione della massa **non** costituiscono  $n + 1$  equazioni indipendenti. Infatti la somma di tutte le moli pesate dai rispettivi pesi molecolari è uguale alla massa totale. Si usano quindi  $n - 1$  equazioni di bilanciamento e l'equazione di conservazione della massa.

Si può anche definire una relazione di bilanciamento sulla quantità totale di moli (di tutti i componenti)

$$\begin{pmatrix} \text{flusso} \\ \text{in ingresso} \\ \text{totale di moli} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{flusso} \\ \text{in uscita} \\ \text{totale di moli} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{tasso} \\ \text{di formazione} \\ \text{totale di moli} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{variazione} \\ \text{temporale} \\ \text{totale di moli} \end{pmatrix}$$

Si noti che le moli non vengono necessariamente conservate nelle reazioni chimiche (uno o più reagenti si trasformano in uno o più prodotti, e inoltre  $\alpha + 1 \neq \gamma + \eta$ )

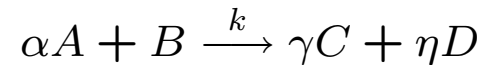
Questa equazione può essere usata in alternativa ad una equazione di un componente in quanto sussiste il legame

$$\text{Eq. bilanciamento moli totali} = \sum_i \text{Eq. bilanciamento moli componente } i\text{-esimo}$$



## Principi di conservazione: bilanciamento dei componenti

In generale, si sceglie un componente – definito *componente principale* – rispetto al quale normalizzare l'equazione chimica, ad es.  $B$ , rendendone il coefficiente stechiometrico pari a 1



Il tasso di formazione dell' $i$ -esimo componente assume la seguente espressione

$$\nu_i r_p V$$

con

- $\nu_i$  coefficiente stechiometrico algebrico (positivo se il relativo componente viene prodotto, negativo se consumato). Ad es.  $\nu_A = -\alpha$ ,  $\nu_B = -1$ ,  $\nu_C = +\gamma$  e  $\nu_D = +\eta$
- $r_p$  *velocità della reazione* del componente principale (funzione della temperatura e delle concentrazioni dei reagenti).
- $V$  volume della miscela nella quale avviene la reazione.

Ad esempio per il componente  $A$  si ottiene

$$\text{tasso di formazione componente } A = -\alpha r_B V$$

## Relazioni costitutive: cinetica chimica

Per poter esplicitare le relazioni precedentemente introdotte si riassumono brevemente alcuni concetti di base della cinetica chimica.

Dalla legge delle masse si ottiene

$$r_p = k(C_A)^a(C_B)^b$$

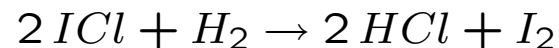
con

- $k$  *costante di velocità* della reazione (funzione della temperatura), le dimensioni di  $k$  dipendono dall'ordine della reazione (anche chiamata velocità specifica di reazione).
- $C_A$  e  $C_B$  indicano rispettivamente la concentrazione del componente  $A$  e  $B$ .
- I coefficienti  $a$  e  $b$  definiscono l'ordine della reazione rispetto al componente  $A$  e  $B$ . Ad esempio, in una reazione del primo ordine in  $A$  si ha  $a = 1$  (dipendenza lineare dalla concentrazione del componente). Una reazione può essere contemporaneamente del primo ordine rispetto sia ad  $A$  che a  $B$ ; in tal caso si ha  $a = 1$  e  $b = 1$ .

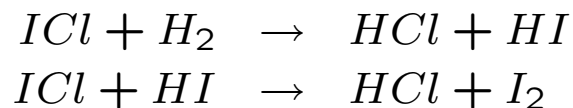
Le reazioni del terzo ordine sono rare.

## Osservazioni

- Gli esponenti  $a$  e  $b$  con cui le concentrazioni compaiono nell'espressione della velocità di reazione sono, in generale, diversi dai coefficienti stechiometrici (solo nel caso, raro, di reazioni elementari essi coincidono). Si parla di reazione elementare quando i prodotti di partenza si trasformano in quelli finali con la formazione di un unico complesso attivato; in tal caso la reazione è costituita da un unico atto reattivo. In generale le reazioni avvengono mediante più reazioni elementari intermedie. Ad esempio la reazione tra cloruro di iodio e idrogeno



avviene mediante due successivi atti reattivi, ciascuno bimolecolare



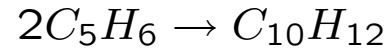
- Si è tacitamente ammesso, nel caso di reazioni che conducono ad uno stato di equilibrio, di essere sufficientemente lontani da tale equilibrio per poter trascurare la reazione inversa. Ad esempio, in una reazione reversibile  $A \rightleftharpoons B$  del primo ordine in entrambi i sensi con costanti  $k_1$  e  $k_2$ , la velocità con cui  $A$  scompare ( $A \rightarrow B$ ) deve tener conto anche della contemporanea riformazione di  $A$  ( $B \rightarrow A$ ). All'equilibrio le concentrazioni dei due componenti sono costanti e si ha

$$k_1[A]_{eq} - k_2[B]_{eq} = 0.$$

e cioè la specie  $A$  continua permanentemente a consumarsi con velocità uguale a quella con cui si forma come prodotto della reazione inversa.

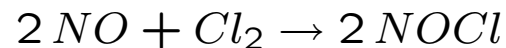
## Esempi

- Nella reazione di dimerizzazione, in fase gassosa, del ciclopentadiene a diciticlopentadiene



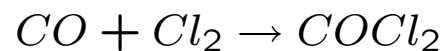
la velocità di reazione è  $r = k[C_5H_6]^2$  (con  $[A]$  si indica spesso la concentrazione del componente A) e quindi la reazione è del secondo ordine.

- Nella reazione di formazione del cloruro di nitrosile



si trova sperimentalmente  $r = k[NO]^2[Cl]$ , e cioè la reazione è del secondo ordine rispetto a  $NO$ , del primo ordine rispetto a  $Cl_2$ , e complessivamente del terzo ordine.

- Il valore dell'ordine di reazione può anche essere un numero non intero; per la reazione di formazione del dicloruro di carbonile (fosgene)

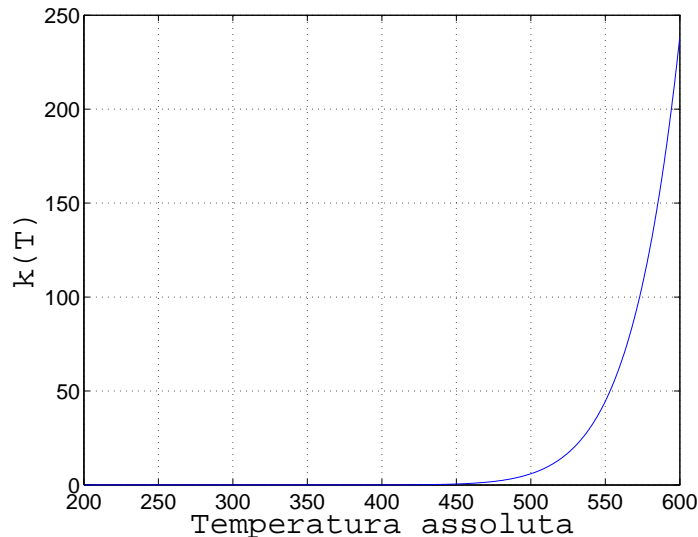


si trova  $r = k[CO][Cl_2]^{1.5}$  e la reazione è di ordine 2.5.

## Relazioni costitutive: cinetica chimica

Una delle non linearità più importanti nell'ambito delle reazioni chimiche nasce dalla dipendenza dalla temperatura del tasso di reazione. Tale dipendenza è definita dalla legge di Arrhenius

$$k = k(T) = k_0 e^{-E/RT}$$



con

- $k_0$  fattore proporzionale
- $E$  energia di attivazione (energia necessaria per la formazione del complesso attivato)
- $R$  costante dei gas perfetti 1.987 cal/moli  $^{\circ}K$
- $T$  temperatura assoluta

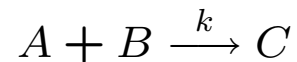
Si può pensare di linearizzare tale relazione in  $\bar{T}$

$$k[T(t)] = k(\bar{T}) + \left. \frac{dk}{dT} \right|_{\bar{T}} (T(t) - \bar{T}) \quad \text{con} \quad \left. \frac{dk}{dT} \right|_{\bar{T}} = k(\bar{T}) \frac{E}{R\bar{T}^2}$$

Att. la dipendenza non è sempre realmente esponenziale (reazione limitata in massa).

## Osservazioni

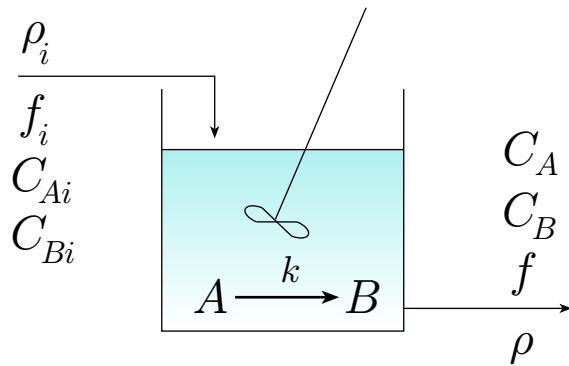
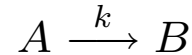
- Nel fattore costante  $k_0$  (o fattore pre-esponenziale) rientrano molti parametri fisici tra cui il fattore sterico della reazione e la frequenza di collisione delle molecole.
- Esistono sostanze – i *catalizzatori* – che fanno variare la velocità di una reazione. Essi si ritrovano chimicamente inalterati alla fine della reazione e non compaiono nelle equazioni globali di reazione.
- Può accadere che un reattore chimico sia soggetto a limitazioni di trasferimento di massa. Una tale situazione si può verificare quando si è in presenza di passaggi di fase prima o dopo la reazione. Ad esempio nella reazione



se  $A$  viene fornito allo stato gassoso, in un reattore con componenti liquidi, e la reazione tra  $A$  e  $B$  avviene nello stato liquido, il reagente  $A$  deve dissolversi nel liquido prima di poter interagire. Pertanto se la velocità di trasferimento di  $A$  dalla fase gassosa alla fase liquida è lenta, la concentrazione di  $A$  nel liquido sarà bassa in quanto  $A$  viene consumato dalla reazione man mano che viene creato. Il reattore in tale situazione viene detto *limitato nel trasferimento di massa*. In questi casi la dipendenza di  $k$  dalla temperatura non sarà di tipo esponenziale.

## Principi di conservazione: bilanciamento dei componenti - es. serbatoio

Serbatoio con miscela perfettamente mescolata e reazione del primo ordine



$f_i, f$  flussi volumetrici in ingresso e in uscita  $\text{m}^3/\text{s}$

$\rho_i, \rho$  densità liquido in ingresso e in uscita,  $\text{kg}/\text{m}^3$

$C_{Ai}, C_{Bi}, C_A$  e  $C_A$  concentrazioni in ingresso/serbatoio,  $\text{moli}/\text{m}^3$

$V$  volume liquido nel serbatoio,  $\text{m}^3$

Bilanciamento componente  $A$

- flusso in ingresso di moli =  $f_i C_{Ai}$  moli/s
- flusso in uscita di moli =  $f C_A$  moli/s
- tasso di formazione di moli =  $k C_A V$ ,  $k$  ha unità  $\text{s}^{-1}$
- variazione temporale di moli  $\frac{d(V C_A)}{dt}$

$$\frac{d(V C_A)}{dt} = f_i C_{Ai} - f C_A - k C_A V$$

## Principi di conservazione: bilanciamento dei componenti - es. serbatoio

Bilanciamento rispetto al componente  $B$

$$\frac{d(VC_B)}{dt} = f_i C_{Bi} - f C_B + k C_A V$$

Si noti il segno  $+$  nel termine di formazione in quanto il componente  $B$  viene prodotto (in quantità proporzionale alla concentrazione di  $A$ ).

In alternativa all'equazione di bilanciamento del componente  $B$ , notando la relazione tra le concentrazioni e la densità della miscela

$$M_A C_A + M_B C_B = \rho$$

dove  $M_A$  e  $M_B$  indicano i *pesi molecolari\**, si può usare l'equazione di conservazione della massa.

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = f_i \rho_i - f \rho$$

\*Si definisce peso molecolare il rapporto fra la massa della molecola considerata ed 1/12 della massa dell'atomo  $^{12}\text{C}$ ; è dato dalla somma dei pesi atomici degli atomi che costituiscono la molecola. Ad esempio una mole di  $\text{CO}_2$  ha un peso molecolare di 44 g essendo il peso atomico di  $\text{C}$  e  $\text{O}$  pari rispettivamente a 12 e 16.



## Principi di conservazione: bilanciamento dei componenti - es. serbatoio

Riassumendo le equazioni che descrivono il comportamento dinamico del sistema considerato sono

$$\begin{aligned}\frac{d(\rho V)}{dt} &= f_i \rho_i - f \rho \\ \frac{d(V C_A)}{dt} &= f_i C_{Ai} - f C_A - k C_A V\end{aligned}$$

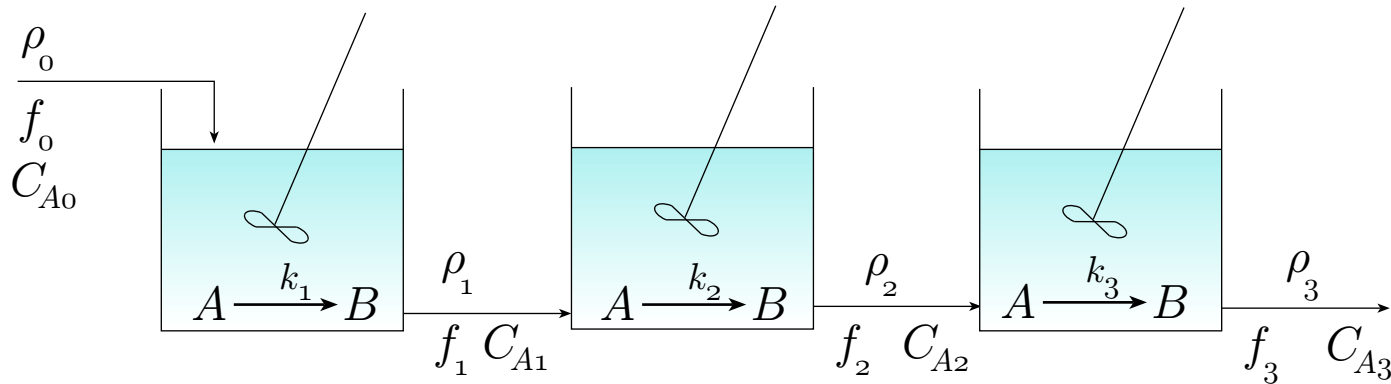
Att. La prima equazione deve essere particolareggiata (ad es. volume costante) per ottenere un'equazione utilizzabile ai fini dell'analisi/simulazione.

Se si considera  $V = cste$ , il sistema considerato è un sistema lineare del secondo ordine

$$\begin{aligned}\frac{d(\rho)}{dt} &= \frac{1}{V}(f_i \rho_i - f \rho) \\ \frac{d(C_A)}{dt} &= \frac{1}{V}(f_i C_{Ai} - f C_A) - k C_A\end{aligned}$$

## Principi di conservazione: bilanciamento dei componenti - es. 3 serbatoi

Si consideri il processo costituito da tre serbatoi in cascata. In ogni serbatoio avviene la reazione  $A \xrightarrow{k_i} B$  del primo ordine, a volume e temperatura costante. Si assuma inoltre che la densità rimanga costante nell'intero processo.



Secondo il principio di conservazione della massa, per ogni serbatoio si ha

$$\frac{d(\rho V_i)}{dt} = \rho f_{i-1} - \rho f_i = 0, \quad \text{per } i = 1, 2, 3 \quad \Rightarrow \quad f_0 = f_1 = f_2 = f_3 = f$$

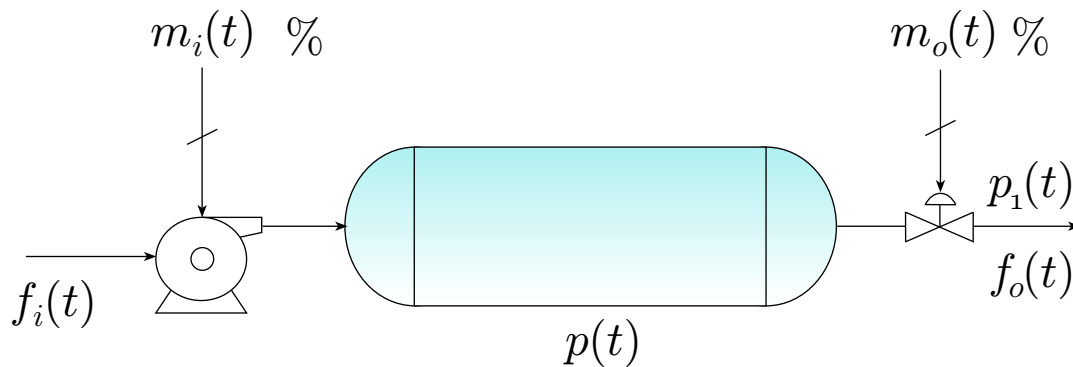
in altri termini la massa in ogni serbatoio rimane costante. Il bilanciamento dei componenti per ogni serbatoio fornisce le seguenti equazioni

$$V_i \frac{dC_{Ai}}{dt} = f(C_{A_{i-1}} - C_{Ai}) - V_i k_i C_{Ai}, \quad i = 1, 2, 3$$

Si ottiene quindi un sistema del terzo ordine (interconnessione di tre sistemi del primo ordine).

## Principi di conservazione - es. Serbatoio di gas

Si consideri un serbatoio di gas a volume e temperatura costante. Una ventola immette il gas nel serbatoio, mentre in uscita è presente una valvola.



- $f_i, f_o$  flussi volumetrici
- $p(t), p_1(t)$  pressione nel serbatoio e in uscita dalla valvola
- $m_i, m_o$  segnali alla ventola e alla valvola, %
- $\rho$  densità molare in condizioni standard

Equazioni fondamentali

$$f_i(t) = k_1 m_i(t),$$

$$f_o(t) = k_2 m_o(t) \sqrt{p(t)(p(t) - p_1(t))},$$

$$\frac{dn(t)}{dt} = \rho f_i(t) - \rho f_o(t),$$

equazione della ventola

equazione della valvola

bilanciamento moli

Caratteristica della valvola (condizioni di regime:  $\bar{f}_o, \bar{f}_1, \bar{p}_1, \bar{m}_o, \bar{p}, \bar{m}_i$ ).

Linearizzazione

$$f_o(t) = \bar{f}_o + C_1(m_o(t) - \bar{m}_o) + C_2(p(t) - \bar{p}) + C_3(p_1(t) - \bar{p}_1)$$

$$C_1 = \left. \frac{\partial f_o(t)}{\partial m_o(t)} \right|_{ss}, \quad C_2 = \left. \frac{\partial f_o(t)}{\partial p(t)} \right|_{ss}, \quad C_3 = \left. \frac{\partial f_o(t)}{\partial p_1(t)} \right|_{ss}$$

Hyp.: Bassa pressione nel serbatoio  $\rightarrow$  equazione ideale dei gas

$$p(t)V = n(t)RT$$

Usando le variazioni rispetto alle condizioni di regime, si ottiene in  $s$

$$p(s) = \frac{K_1}{1 + \tau s} m_i(s) - \frac{K_2}{1 + \tau s} m_o(s) - \frac{K_3}{1 + \tau s} p_1(s)$$

$$\text{con } \tau = \frac{V}{RT\bar{p}C_2}, \quad K_1 = \frac{K_F}{C_2}, \quad K_2 = \frac{C_1}{C_2}, \quad K_3 = \frac{C_3}{C_2}$$

Att.:  $K_3 < 0$  altrimenti un aumento di  $p_1$  porterebbe ad una diminuzione di  $p(t)$ .