

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

Controllo dei Processi

Modellistica - Parte 2

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

Principi di conservazione: conservazione dell'energia

Come ben noto il primo principio della termodinamica postula che l'energia può essere convertita da una forma in un'altra, ma che non può essere né creata né distrutta. In un sistema aperto (cioè che scambi con l'esterno energia e materia) l'energia totale è composta dai contributi di energia cinetica, potenziale ed interna.

$$\begin{aligned} & \left(\begin{array}{c} \text{Flusso in ingresso} \\ \text{di energia} \\ \text{interna, cinetica,} \\ \text{potenziale} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Flusso in uscita} \\ \text{di energia} \\ \text{interna, cinetica,} \\ \text{potenziale} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Calore generato per} \\ \text{reazione, conduzione,} \\ \text{radiazione} \end{array} \right) \\ & - \left(\begin{array}{c} \text{Lavoro} \\ \text{effettuato} \\ \text{dal sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Variazione temporale} \\ \text{di energia} \\ \text{interna, cinetica,} \\ \text{potenziale} \end{array} \right) \end{aligned}$$

Per esplicitare i vari termini è necessario ricordare alcuni argomenti di termodinamica.

Relazioni costitutive: richiami di termodinamica

Un sistema, dal punto di vista degli scambi con l'esterno, può essere

- *Isolato* – non scambia con l'esterno né materia né energia.
- *Chiuso* – scambia con l'esterno energia ma non materia.
- *Aperto* – scambia con l'esterno energia e materia.

Le variabili di stato si distinguono in

- *variabili estensive* – sono dipendenti dalle dimensioni del sistema (es. volume)
- *variabili intensive* – sono indipendenti dalle dimensioni del sistema (es. temperatura)

Ogni sistema ha un suo contenuto di energia, **energia interna (U)**, nella quale si sommano tutte le forme di energia legate al suo stato (energia dovuta ai legami fra nucleo ed elettroni, fra atomi, energia cinetica, energia nucleare, etc.). Il valore assoluto di U , di un determinato sistema in un determinato stato, non è noto; la termodinamica si interessa alle differenze fra i valori dell'energia del sistema stesso prima e dopo una trasformazione.

Relazioni costitutive: richiami di termodinamica

Affinché si abbia una variazione dell'energia interna di un sistema è necessario che questo possa scambiare energia e/o materia con l'esterno (non deve essere un sistema isolato). Lo scambio di energia pu ò avvenire con un intermedio meccanico, si parla di *lavoro*, o per passaggio di *calore*, corrispondente ad una differenza di temperatura fra sistema e l'esterno*.

Si adottano le seguenti convenzioni

- Calore scambiato dal sistema con l'esterno. *Positivo* se acquistato dal sistema, *negativo* se ceduto dal sistema.
- Lavoro scambiato dal sistema con l'esterno. *Positivo* il lavoro che il sistema compie sull'esterno, *negativo* quello compiuto dall'esterno sul sistema.

Se un sistema chiuso, la composizione del quale rimane costante, passa da uno stato *a* (con energia interna U_a) ad uno stato *b* (con energia interna U_b) esso scambia energia con l'esterno; indicando con Q ed L le quantità di calore e di lavoro scambiate e con $\Delta U = U_b - U_a$, il primo principio della termodinamica è espresso dalla reazione

$$\Delta U = Q - L$$

Si ricorda che l'energia interna di un sistema è una funzione di stato (il valore di ΔU è indipendente dal cammino percorso).

*Si ricorda l'equivalenza fra calore e lavoro, 1 caloria = 4.184 Joule.

Relazioni costitutive: richiami di termodinamica

L'energia interna di un gas ideale non dipende né dal volume occupato né dalla pressione; essa dipende solo dalla temperatura.

Si definisce *lavoro di tipo PV* un lavoro di tipo meccanico di un gas ideale che aumenta il proprio volume contro una pressione esterna (espansione) oppure lo diminuisce per l'azione di una pressione esterna (compressione).

Si può definire la funzione di stato **entalpia (H)** come $H = U + PV$. Essa rappresenta una forma di energia totale, pari all'energia interna più l'energia pressione-volume.

Ad esempio si consideri un sistema gassoso che, sottoposto alla *pressione esterna costante* P , subisce una trasformazione (dovuta ad es. ad una reazione fra i suoi componenti) da uno stato iniziale in cui alla pressione P occupa un volume V_1 , ad uno stato finale in cui, alla stessa pressione P occupa un volume V_2 . Se l'unico lavoro che il sistema può compiere è di tipo PV , cioè lavoro meccanico, per il primo principio della termodinamica si ha

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V$$

riscrivibile, in termini di entalpia, come

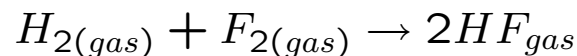
$$\Delta H = Q_p$$

Poiché il valore dell'entalpia dipende dalla temperatura e dalla pressione a cui si opera, per rendere confrontabili fra loro i valori delle entalpie sono state stabilite delle *condizioni standard*.

Relazioni costitutive: richiami di termodinamica

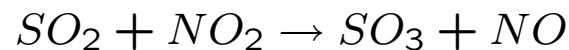
Le entalpie determinate in condizioni standard possono essere distinte in

- *entalpia di formazione* ΔH_f^0 in una reazione di formazione di un composto dagli elementi che lo costituiscono. Ad esempio, in condizioni standard, durante la reazione di formazione del fluoruro di idrogeno



si sviluppano 128.4 kcal, e quindi $\Delta H_f^0(HF) = -64.2$ kcal/mole.

- *entalpia di reazione* ΔH^0 per una generica reazione (più reagenti si trasformano in più prodotti). Ad esempio, in condizioni standard, durante la reazione



si sviluppano 9.9 kcal. Si ha quindi $\Delta H^0 = -9.9$ kcal (il sistema perde calore).

Nel caso di un processo che si svolge a *volume costante*, ammesso che il sistema considerato possa compiere soltanto lavoro di tipo PV , si ha

$$\Delta U = Q_v$$

L'indice v sta a sottolineare che Q_v rappresenta il calore scambiato a volume costante.

Relazioni costitutive: richiami di termodinamica

Una reazione chimica rappresenta un sistema che passa da uno stato iniziale ad uno stato finale. Si possono distinguere, in funzione della quantità di calore in gioco, in

- *reazione esotermica* se durante la reazione si sviluppa calore (entalpia standard di reazione negativa); es. in fase gassosa



- *reazione endotermica* se durante la reazione viene assorbito calore (entalpia standard di reazione positiva); es. in fase gassosa



Si definisce *calore specifico (medio)* di una sostanza ad una temperatura T , la quantità di calore, espressa in calorie, necessaria per aumentare di 1°C la temperatura di un grammo di quella sostanza. In chimica si usano i *calori specifici molari* (riferiti ad una mole), dati dal prodotto del calore specifico per il peso molecolare e si distinguono in C_p *calore specifico a pressione costante* e C_v *calore specifico a volume costante*.

Relazioni costitutive: richiami di termodinamica

Per i *gas*, C_v e C_p sono dati da

$$C_p = \frac{dH}{dT}, \quad C_v = \frac{dU}{dT}$$

Usando l'equazione di stato dei gas ideali $PV = nRT^*$ per una mole di gas ($n = 1$), l'entalpia $H = U + PV$ diventa $H = U + RT$. Inoltre, essendo l'energia interna di un gas ideale funzione soltanto della temperatura, si può scrivere

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(RT)}{dT}$$

e quindi

$$C_p = C_v + R$$

Inoltre spesso si usa la seguente approssimazione per l'entalpia

$$H = C_p T + \lambda_v \quad \text{gas}$$

Per i *liquidi* si assume spesso $C_p \approx C_v$ mentre per l'entalpia

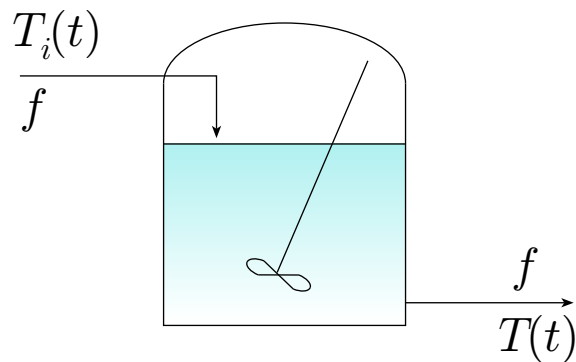
$$H = C_p T \quad \text{liquidi}$$

*Si ricorda che l'equazione di stato dei gas ideali $PV = nRT$ può anche essere scritta come $P\bar{V} = RT$, con $\bar{V} = V/n$ volume specifico molare.

Principi di conservazione: conservazione dell'energia: processo termico I

Hyp1: flussi volumetrici in ingresso e in uscita costanti e uguali, liquido perfettamente mescolato, serbatoio perfettamente isolato, energia in ingresso dovuto al stirrer trascurabile.

Obiettivo: controllare la temperatura $T(t)$



$T_i(t)$, $T(t)$ temperatura in ingresso e in uscita, °C

ρ_i , ρ densità liquido in ingresso e in uscita, kg/m³

V volume liquido nel serbatoio, m³

U_i , U energia interna del liquido in ingresso/uscita, J/kg

H_i , H entalpie liquido in ingresso e in uscita, J/kg

f flusso volumetrico m³/s

Conservazione dell'energia

$$f\rho_i U_i - f\rho U - (fP - fP_i) = \frac{d(V\rho U)}{dt}$$

con P e P_i la pressione all'interno del serbatoio e del liquido in ingresso. In tale equazione sono stati trascurati i contributi dell'energia cinetica (velocità del fluido in ingresso e uscita non elevate) e potenziale.

Si ha quindi

$$f\rho_i(U_i + P_i\bar{V}_i) - f\rho(U + P\bar{V}) = \frac{d(V\rho U)}{dt}$$

dove $\bar{V}_i = 1/\rho_i = 1/\rho = \bar{V}$ indica il volume specifico. Nei liquidi il termine $P\bar{V}$ è di solito trascurabile rispetto al termine dell'energia interna (per i liquidi la variazione di entalpia è una buona approssimazione della variazione di energia interna). L'equazione diventa

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

Il legame con la temperatura è dato dalla $H = C_p T$

$$f\rho_i C_{pi} T_i(t) - f\rho C_p T(t) = \frac{d(V\rho C_p T(t))}{dt}$$

dove C_{pi} , C_p indicano calori specifici del liquido a pressione costante (J/kg°C). Si noti che le temperature dovrebbero essere riferite ad una temperatura di riferimento alla quale l'entalpia del liquido è posta uguale a 0.

Hyp2: densità e calori specifici costanti, uguali in ingresso e uscita.

Con tale ipotesi l'equazione di conservazione della massa si semplifica in

$$V = \text{cste}$$

e si può semplificare l'equazione precedente in

$$fT_i(t) - fT(t) = V \frac{d(T(t))}{dt}$$

ottenendo la funzione di trasferimento

$$P_{CSTR1}(s) = \frac{T(s)}{T_i(s)} = \frac{f}{Vs + f} = \frac{1}{1 + \tau s} \quad \text{con} \quad \tau = \frac{V}{f}$$

Guadagno unitario → una variazione di temperatura in ingresso si ripercuote inalterata, a regime, in uscita.

Principi di conservazione: conservazione dell'energia: processo termico II

Si suppone, rispetto al caso precedente, di avere una perdita di calore funzione della differenza di temperatura $T(t) - T_e(t)$,

$$Q(t) = C_e A (T(t) - T_e(t))$$

- C_e coefficiente di scambio termico $\text{J}/\text{m}^2\text{°K s}$
- A area dello scambio di calore m^2
- $T_e(t)$ temperatura esterna

La temperatura esterna $T_e(t)$ agisce come un disturbo sul sistema considerato.

$$f\rho C_p T_i(t) - C_e A (T(t) - T_e(t)) - f\rho C_p T(t) = V\rho C_p \frac{d(T(t))}{dt}$$

N.B. essendo la massa e la densità del liquido costanti nel serbatoio, anche l'altezza del liquido sarà costante; si ha dunque A costante.

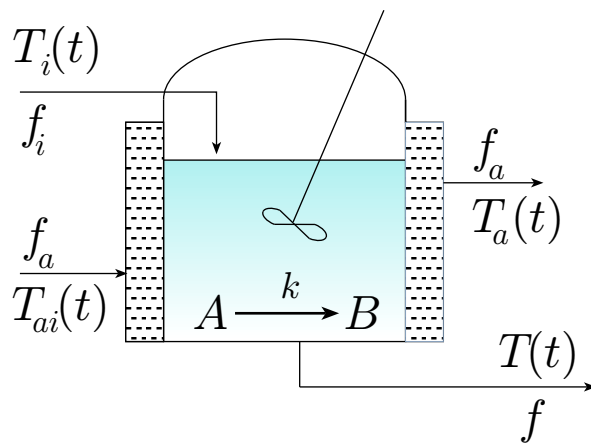
$$\frac{V\rho C_p}{f\rho C_p + C_e A} \frac{dT(t)}{dt} + T(t) = \frac{f\rho C_p}{f\rho C_p + C_e A} T_i(t) + \frac{C_e A}{f\rho C_p + C_e A} T_e(t)$$

$$T(s) = \frac{K_1}{1 + \tau s} T_i(s) + \frac{K_2}{1 + \tau s} T_e(s)$$

$$\text{con } \tau = \frac{V\rho C_p}{f\rho C_p + C_e A}, \quad K_1 = \frac{f\rho C_p}{f\rho C_p + C_e A}, \quad K_2 = \frac{C_e A}{f\rho C_p + C_e A}$$

Principi di conservazione: conservazione dell'energia: CSTR

Si consideri il reattore chimico nel quale ha luogo la reazione irreversibile esotermica del secondo ordine $A \xrightarrow{k} B$ con entalpia di formazione λ . Il calore generato dalla reazione è rimosso da una camicia di raffreddamento (*jacket*) di volume costante V_a percorsa da acqua di raffreddamento a flusso volumetrico f_a con temperatura in ingresso T_{ai} e di uscita $T_a(t)$. Si ipotizzano densità nel reattore e nel jacket costanti. Inoltre si trascurano gli effetti termici della parete metallica della camicia.



$T_{ai}(t)$, $T_a(t)$ temperatura in ingresso e in uscita jacket, °C

ρ_a densità acqua raffreddamento nel jacket, kg/m³

V_a volume acqua nella camicia di raffreddamento

H_{ai} , H_a entalpie acqua in ingresso/uscita jacket, J/kg

f_i , f flusso volumetrico in ingresso/uscita reattore m³/s

Hyp.1 Liquido nella camicia di raffreddamento perfettamente mescolato.

Il calore scambiato tra il reattore e la camicia è

$$Q = C_e A (T - T_a)$$

Principi di conservazione: conservazione dell'energia: CSTR – cntd

In generale l'area A , qui considerata costante, di scambio termico reattore-camicia di raffreddamento può variare con il volume del liquido nel reattore.

Conservazione della massa nel reattore

$$\frac{dV}{dt} = f_i - f$$

Bilanciamento componente A nel reattore

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = f_i C_{Ai} - f C_A - V k (C_A)^2$$

Conservazione energia nel reattore

$$\rho \frac{d(VH)}{dt} = \rho (f_i H_i - f H) - \lambda V k (C_A)^2 - C_e A (T - T_a)$$

Conservazione della massa nel reattore: essendo V_a e ρ_a costanti, si traduce in flussi volumetrici in ingresso e in uscita dal jacket coincidenti f_a .

Conservazione energia nel jacket

$$\rho_a V_a \frac{dH_a}{dt} = f_a \rho_a (H_{ai} - H_a) + C_e A (T - T_a)$$

Principi di conservazione: conservazione dell'energia: CSTR – cntd

Considerando le relazioni approssimate per i liquidi, con C_p e C_{pa} costanti

$$H = C_p T, \quad H_i = C_p T_i, \quad H_a = C_{pa} T_a, \quad H_{ai} = C_{pa} T_{ai}$$

Si ottiene il seguente sistema di equazioni differenziali non lineari

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= f_i - f \\ \frac{d(V C_A)}{dt} &= f_i C_{Ai} - f C_A - V (C_A)^2 k_0 e^{-E/RT} \\ \rho C_p \frac{d(VT)}{dt} &= \rho C_p (f_i T_i - f T) - \lambda V (C_A)^2 k_0 e^{-E/RT} - C_e A (T - T_a) \\ \rho_a V_a C_{pa} \frac{dT_a}{dt} &= f_a \rho_a C_{pa} (T_{ai} - T_a) + C_e A (T - T_a) \end{aligned}$$

Hyp.2 Si suppone che il volume nel reattore sia costante (e quindi $\rho_i = \rho$).

Sotto l'ipotesi 2 si può linearizzare intorno a delle condizioni operative \bar{C}_{Ai} , \bar{C}_A , \bar{T}_i , \bar{T} , \bar{f} , \bar{f}_a , \bar{T}_{ai} , \bar{T}_a .

Principi di conservazione: conservazione dell'energia: CSTR – cntd

I legami espressi nella variabile complessa s sono forniti dalle

$$C_A(s) = \frac{1}{1 + \tau_1 s} (K_1 C_{Ai}(s) + K_2 f(s) - K_3 T(s))$$

$$T(s) = \frac{1}{1 + \tau_2 s} (K_4 f(s) + K_5 T_i(s) - K_6 C_A(s) + K_7 T_a(s))$$

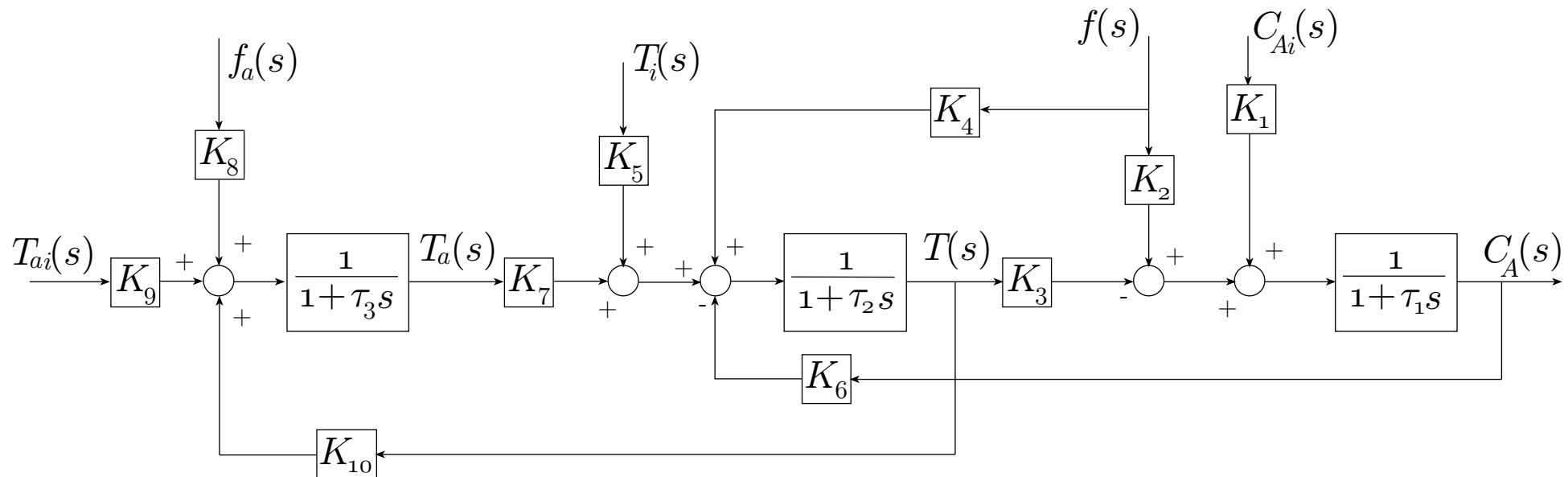
$$T_a(s) = \frac{1}{1 + \tau_3} (K_8 f_a(s) + K_9 T_{ai}(s) + K_{10} T(s))$$

con

$$\tau_1 = \frac{V}{\bar{f} + 2V k_o e^{-ER/\bar{T}} \bar{C}_A}, \quad \tau_2 = \frac{V \rho C_p}{V \lambda \bar{r}_A E / R \bar{T}^2 + C_e A + \bar{f} \rho C_p}, \quad \tau_3 = \frac{V_a \rho_a C_{pa}}{C_e A + \bar{f}_a \rho_a C_{pa}}$$

Principi di conservazione: conservazione dell'energia: CSTR – cntd

Lo schema a blocchi corrispondente alle relazioni precedenti è dato da



Problemi suggeriti

Pb1 Si consideri un serbatoio nel quale vengono mischiate due miscele di un composto A , rispettivamente con flussi volumetrici in ingresso f_1 e f_2 e concentrazioni $C_{A1}(t)$, $C_{A2}(t)$. Le densità in ingresso e nel serbatoio perfettamente mescolato sono praticamente coincidenti, mentre i flussi f_1 e f_2 sono costanti. Si desidera capire come le concentrazioni in ingresso influenzano la concentrazione nel serbatoio.

Pb2 Si consideri un reattore chimico adiabatico (trascurabili gli scambi di calore con l'esterno), perfettamente mescolato, nel quale avviene la reazione $A + B \xrightarrow{k} C$ esotermica. Siano

- ρ densità dei reagenti e del prodotto (costante);
- f flusso volumetrico costante in ingresso e in uscita;
- $T_i(t)$ temperatura in ingresso;
- $T(t)$ temperatura nel reattore;
- ΔH_f l'entalpia di formazione (costante e negativa);
- $C_p = C_v$ calore specifico molare;
- V volume serbatoio (costante).

La cinetica della reazione è espressa dalla seguente espressione di ordine 0

$$r_A = -k_0 e^{-E/RT(t)}$$

Si determini la funzione di trasferimento $T(s)/T_i(s)$.