CEMATEK Srl – Via Rivale, 59/A – 30036 S. Maria di Sala (VE) – Tel 041/5760469 – Fax 041/5761140
www.cematek.it info@cematek.it

TEORIA DEL MODELLO DI SIMULAZIONE

INTRODUZIONE

Si riportano le espressioni analitiche e le equazioni di bilancio della procedura di calcolo idonea a simulare il funzionamento di un letto adsorbente, ove si alternano, in successione, una fase di adsorbimento a temperatura ambiente ed una fase di desorbimento a temperatura compresa tra 120 ÷ 180 C.

La procedura di calcolo contiene le seguenti relazioni ed equazioni di bilancio:

- relazioni termodinamiche di equilibrio tra fase gassosa e fase adsorbente, estese a sistemi a più componenti;
- espressioni della cinetica del trasferimento di materia dalla fase esterna gassosa alla fase interna microporosa della particella e viceversa, anche essi estesi a sistemi a più componenti;
- espressioni della cinetica del trasferimento di calore dalla fase esterna gassosa all' interno della particella e viceversa;
- bilanci di trasferimento di materia dalla fase esterna gassosa al cuore della particella di adsorbente e viceversa;
- bilanci di trasferimento di materia e di calore nel letto adsorbente, costituito da strati adiacenti di particelle ed attraversato o da una corrente gassosa inquinata, da cui vengono adsorbiti componenti volatili, o da una corrente di rigenerazione che estrae i componenti volatili.

La procedura di calcolo è riferita in particolare a particelle di adsorbente di forma sferica, ma utilizzando le appropriate espressioni di diametro equivalente e diametro idraulico, la procedura può essere estesa a particelle di diversa forma geometrica o a materiali adsorbenti formulati in monoliti.

EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Per la descrizione degli equilibri di adsorbimento di un unico componente volatile in una matrice microporosa è stata pertanto proposta la seguente espressione analitica che, in accordo con la teoria di Dubinin, correla il volume riempito dei micropori al potenziale termodinamico della specie adsorbita.

$$v_i = v_{i\infty} \exp\left[- \left(\frac{RT}{\beta_i E_0} \times \ln\left(\frac{P_{Si}}{P_i} \right) \right)^{ni} \right] \qquad \textbf{2.1}$$

ove $RT \ln\left(\frac{P_{Si}}{P_i} \right) = \Phi_i$ è il potenziale termodinamico della specie chimica adsorbita i.

R	è la costante dei gas pari a 8.3144	kjoule/kmole K
T	è la temperatura di adsorbimento	K
v_i	è il volume liquido della specie chimica adsorbita i, riferito alla massa secca dell'adsorbente	Lt/Kg adsorbente
$v_{i\infty}$	è il massimo valore di v_i nel caso in cui tutti i micropori dell'adsorbente siano stati riempiti, cioè per $P_{Si} / P_i = 1$	Lt/Kg adsorbente
P_i	è la pressione parziale della specie chimica adsorbita i in fase gassosa	Pa
P_{Si}	è la pressione di vapor saturo della specie chimica adsorbita i alle condizioni di equilibro	Pa
E_0	è il parametro di energia molare connessa all'adsorbimento	kjoule/kmole
β_i	è il coefficiente di affinità tra specie chimica adsorbita i e l'adsorbente.	
ni	è un parametro funzione della distribuzione dimensionale dei micropori del materiale adsorbente	

Per quanto concerne Il coefficiente di affinità β_i, in prima approssimazione può essere considerato correlato al volume liquido molare della specie chimica adsorbita; per specie chimiche con ingombro molecolare prossimo al diametro dei micropori di accesso o per specie chimiche a comportamento idrofilo è opportuno introdurre un coefficiente correttivo ϕ_i.

In pratica si può assumere: $\beta_i = \phi_i \times \left(\frac{V_{Mi0}}{V_{Mo}} \right)$ 2.3

V_{Mi0}	è il volume liquido molare del componente adsorbito i alla temperatura di riferimento di 298,15°K	m^3/kmole
V_{Mo}	è il volume liquido molare di un componente di riferimento a 298,15°K (i.e. toluene con V_{Mo}=0.1066 m^3/Kmole).	m^3/kmole
ϕ_i	è un fattore correttivo funzione dell'interazione tra adsorbente e componente adsorbito	

L'espressione analitica di equilibrio termodinamico 2.1 non è direttamente estensibile ad un sistema a più componenti. Nel modello viene utilizzata una procedura di estensione della espressione di Dubinin ad un sistema a più componenti, piuttosto originale ed intuitiva, che conduce a risultati incongrui ed indirettamente fa riferimento alle "pressioni di spreading" dei vari componenti.

CINETICHE DI TRASERIMENTO MATERIA DALLA FASE GASSOSA ALLA FASE ADSORBENTE

MECCANISMI DI TRASPORTO

Per una analisi corretta della diffusione delle specie chimiche all'interno di una particella adsorbente è opportuno fare riferimento ad un modello attendibile della struttura porosa dell'adsorbente.

Sia per le particelle di zeolite, che per quelle di carbone attivo, la letteratura scientifica fa riferimento ad un modello di struttura bidispersa dei pori. In entrambi i casi il meccanismo di trasporto di materia più appropriato per simulare il comportamento delle particelle adsorbenti include tre resistenze in serie nel flusso di molecole che dall'esterno delle particelle penetrano fino all'interno.
La prima resistenza controlla il trasporto delle molecole che vengono adsorbite dall'interno della fase gassosa fino alla superficie della particella, attraverso il film gassoso che avvolge la particella.

La seconda resistenza regola il trasporto delle specie chimiche dalla superficie della particella fino ai bordi della fase microporosa ed, in accordo con la letteratura scientifica, tale trasporto include due contributi operanti in parallelo.

a) Il primo contributo è costituito dalla diffusione attraverso la fase gassosa all'interno dei macropori che avviene in regime combinato di Knudsen e di diffusione molecolare, sotto gradiente lineare di concentrazione, tipo Fick.

b) Il secondo contributo è costituito da una diffusione in fase adsorbente, sotto gradiente di potenziale chimico, tipo Darken. A tale contributo, è stato dato il nome di "diffusione superficiale".

La terza resistenza regola il trasporto delle specie chimiche dal bordo della fase microporosa fino ai micropori più interni, ed avviene generalmente sotto gradiente di potenziale chimico, tipo Darken.

BILANCIO DELLA PARTICELLA

Nella situazione generale il bilancio di materia in una particella adsorbente viene impostato considerando una struttura bidispersa dei pori. Si fa riferimento ad una particella sferica di raggio R_p, che contiene una fitta rete di macrocanali, che dalla superficie esterna penetrano nell'interno. La fase microporosa è costituita da un insieme di microaggregati che si assimilano a sferette di raggio R_{cri}.

Si considera che l'adsorbimento delle specie chimiche avvenga in pratica solo nei microaggregati della fase microporosa, all'interno dei quali si realizza un profilo di concentrazione delle specie chimiche adsorbite $C_{\mu cri}$ lungo la coordinata radiale r_{cr}. Tutti i microaggregati hanno una superficie esposta sui macrocanalicoli, ove le concentrazioni nella fase microporosa assume il valore $C^*_{\mu i}$ in equilibrio con la fase gassosa contenuta nei macrocanalicoli.

Lungo la coordinata radiale r della particella si realizza un profilo della concentrazione media delle specie chimiche nella fase microporosa $\overline{C}_{\mu cri}$; alla superficie esterna della particella la concentrazione media $\overline{C}_{\mu cri}$ è in equilibrio con la fase gassosa del film esterno.

L'equazione di bilancio di materia in transizione nei microaggregati della fase microporosa, lungo la coordinata r_{cr} si scrive nella forma:

$$\rho_p \frac{\partial C_{\mu cri}}{\partial t} = \frac{1}{r_{cr}^2}\frac{\partial}{\partial r_{cr}}\left(r_{cr}^2\left(\rho_p D_{\mu cri}\frac{\partial C_{\mu cri}}{\partial r_{cr}}\right)\right) \qquad 5.1$$

con le condizioni al contorno: per $r_{cr} = 0$ $\quad \frac{\partial C_{\mu cri}}{\partial r} = 0$ $\quad$ per $\quad r_{cr} = R_{cr}$ $\quad C_{\mu cri} = C^*_{\mu i}$

Per definizione si ha $$\overline{C}_{\mu cri} = \frac{\int_0^{Rcr} r_{cr}^2 C_{\mu cri} dr}{\int_0^{Rcr} r_{cr}^2 dr} \qquad 5.2$$

L'equazione di bilancio di materia in transizione nella intera particella, lungo la coordinata r si scrive:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial \overline{C}_{\mu cri}}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\left(\varepsilon_p \rho_a D_{gi}\frac{\partial C_i}{\partial r} + \rho_p D_{\mu i}\frac{\partial \overline{C}_{\mu cri}}{\partial r}\right)\right) \qquad .5.3$$

con le condizioni al contorno: per $\quad r = 0 \quad \frac{\partial Ci}{\partial r} = \frac{\partial \overline{C}_{\mu cri}}{\partial r} = 0$

per $\quad r = R_p \quad \varepsilon_p \rho_a D_{gi}\left.\frac{\partial C_i}{\partial r}\right|_{Rp} + \rho_p D_{\mu i}\left.\frac{\partial \overline{C}_{\mu cri}}{\partial r}\right|_{Rp} = \rho_a k_{fi}\left(C_{ie} - C_{is}\right)$

Le equazioni 5.1 e 5.3 non sono di agevole integrazione, anche per la forma analitica delle correlazioni di equilibrio adottate, tipo Dubinin. Per pervenire a correlazioni integrate sono necessarie le seguenti particolari assunzioni.

a) Si assume che le correlazioni di equilibrio adottate, tipo Dubinin, con la procedura di estensione a più componenti, possano essere approssimate, nelle equazioni di trasferimento di materia, da espressioni tipo Langmuir, per pervenire a funzioni integrabili.

b) Si considera circa costante il rapporto tra le concentrazioni $C^*_{\mu i} / \overline{C}_{\mu cri}$, ove $C^*_{\mu i}$ sono le concentrazioni in fase microporosa alla superficie dei macrocanalicoli.

Con le precedenti assunzioni il trasferimento di materia all'interno della particella adsorbente è descritta dalle seguenti equazioni di bilancio in serie.

$$\frac{\partial C_{\mu ia}}{\partial t} = \frac{\rho_a}{\rho_p \left(\frac{3R_p}{\kappa_f} + \frac{(1-\varepsilon_b)\varepsilon_b D_{Li}}{V_T^2} \right)} \Delta \Phi_{fi} \qquad 5.4a$$

$$\frac{\partial C_{\mu ia}}{\partial t} = \frac{15}{R_p^2} \times \left(\frac{D_{gi} \varepsilon_p \rho_a}{\rho_p} \Delta \Phi_{pi} + D_{\mu 0i} \Delta \Psi_{\sigma i} \right) \qquad .5.4b$$

$$\frac{\partial C_{\mu ia}}{\partial t} = \frac{15}{R_p^2} \times \left(\frac{R_p^2}{R_{cr}^2} D_{\mu 0cri} \Delta \Psi_{cri} \right) \qquad .5.4c$$

ρ_a	è la densità della fase gassosa	kg/m^3
ρ_p	è la densità della particella	kg/m^3
ε_p	è la frazione di vuoto della particella adsorbente	
r_{cr}	è la coordinata radiale negli aggregati microporosi	m
r	è la coordinata radiale nella particella	m
R_{cr}	è il raggio medio degli aggregati microporosi	m
R_p	è il raggio della particella	m
$D_{\mu cri}$	è la diffusività del componente i nella fase degli aggregati microporosi	m^2/s
D_{gi}	è la diffusività del componente i nella fase gassosa dei macropori	m^2/s
$D_{\mu i}$	è la diffusività superficiale del componente i nella fase microporosa lungo la coordinata radiale della particella	m^2/s
$C_{\mu cri}$	è la concentrazione del componente i nella fase degli aggregati microporosi	g./kg adsorbente
$\overline{C}_{\mu cri}$	è la concentrazione media del componente i nella fase degli aggregati microporosi, riferita alla coordinata r della particella	g./kg adsorbente
$C^*_{\mu i}$	è la concentrazione del componente i nella fase degli aggregati microporosi alla superficie dei macropori, in equilibrio con C_i	g./kg adsorbente
C_i	è la concentrazione del componente i nella fase gassosa all'interno dei macropori	g/kg aria
C_{ie}	è la concentrazione del componente i nella fase gassosa esterna	g/kg aria
C_{is}	è la concentrazione del componente i nella fase gassosa alla superficie della particella	g/kg aria
k_{fi}	è il coefficiente di diffusione del componente i nella fase gassosa esterna	m/s
D_{gi}	è la diffusività del componente i nella fase gassosa dei macropori	m^2/s
$D_{\mu 0i}$	è la diffusività superficiale a diluizione infinita del componente i nella fase microporosa lungo la coordinata radiale della particella	m^2/s
$D_{\mu 0cri}$	È la diffusività a diluizione infinita del componente i nella fase degli aggregati microporosi	m^2/s
ε_b	è la frazione di vuoto del letto	
D_{Li}	è il coefficiente di dispersione assiale riferito al componente i adsorbito	m^2/s
V_T	è la velocità trasversale dell'aria nel letto	m/s

L'equazione .5.4a rappresenta il bilancio di materia del meccanismo di trasporto dalla fase gassosa esterna alla superficie della particella adsorbente in cui è stato inserito un termine che tiene conto della dispersione assiale lungo ilo letto.

L'equazione 5.4b rappresenta il bilancio di materia del meccanismo di trasporto dalla superficie della particella alla superficie dei singoli microaggregati della fase microporosa.

L'equazione 5.4c rappresenta il bilancio di materia del meccanismo di trasporto all'interno dei singoli microaggregati della fase microporosa.

I termini $\Delta\ \Phi_{fi}$, $\Delta\ \Phi_{pi}$, $\Delta\ \Psi_{\sigma i}$ $\Delta\ \Psi_{cri}$ rappresentano i gradienti di concentrazione, per il componente i, relativi ai tre meccanismi di trasporto in serie definiti.

Nel caso generale di sistemi a più componenti si ha:

$$\Delta\ \Phi_{fi} = \left(C_{ie} - C_{is}\right) \qquad .5.5a$$

$$\Delta\ \Phi_{pi} = \frac{C_{is}}{C_{\mu is}}\left(C_{\mu i\infty} - \sum_k C_{\mu ks}\right)\left(\frac{C_{\mu is}}{C_{\mu i\infty} - \sum_k C_{\mu ks}} - \frac{C_{\mu i\sigma}}{C_{\mu i\infty} - \sum_k C_{\mu k\sigma}}\right) \qquad .5.5b$$

$$\Delta\ \Psi_{\sigma i} = \frac{C_{\mu i\sigma}}{\sum_k C_{\mu k\sigma}} C_{\mu i\infty}\ ln\left(1 - \frac{\sum_k C_{\mu k\sigma}}{C_{\mu i\infty}}\right) - \frac{C_{\mu is}}{\sum_k C_{\mu ks}} C_{\mu i\infty}\ ln\left(1 - \frac{\sum_k C_{\mu ks}}{C_{\mu i\infty}}\right) \qquad 5.5c$$

$$\Delta\ \Psi_{cri} = \frac{C_{\mu ia}}{\sum_k C_{\mu ka}} C_{\mu i\infty}\ ln\left(1 - \frac{\sum_k C_{\mu ka}}{C_{\mu i\infty}}\right) - \frac{C_{\mu i\sigma}}{\sum_k C_{\mu k\sigma}} C_{\mu i\infty}\ ln\left(1 - \frac{\sum_k C_{\mu k\sigma}}{C_{\mu i\infty}}\right) \qquad .5.5d$$

$C_{\mu is}$	è la concentrazione del componente i nella fase microporosa alla superficie della particella, in equilibrio con la fase gassosa	g./kg adsorbente
$C_{\mu i\sigma}$	è la concentrazione media del componente i nella fase microporosa in equilibrio con la fase gassosa dei macropori	g./kg adsorbente
$C_{\mu ia}$	è la concentrazione media del componente i all'interno degli aggregati della fase microporosa, che coincide con la concentrazione media nella particella	g./kg adsorbente
$C_{\mu ks}$	è la concentrazione media del componente generico κ nella fase microporosa alla superficie della particella, in equilibrio con la fase gassosa	g./kg adsorbente
$C_{\mu k\sigma}$	è la concentrazione media del componente generico κ nella fase microporosa in equilibrio con la fase gassosa dei macropori	g./kg adsorbente
$C_{\mu ka}$	è la concentrazione media del componente generico κ all'interno degli aggregati della fase microporosa, che coincide con la concentrazione media nella particella	g./kg adsorbente
$C_{\mu i\infty}$	è la concentrazione del componente i nella fase microporosa a ricoprimento unitario dei micropori	g./kg adsorbente

BILANCIO DI TRASFERIMENTO DI MATERIA DEL LETTO ADSORBENTE

Si scrive il bilancio di trasferimento di materia nel letto adsorbente relativo al generico componente i adsorbito, in accordo alle seguenti assunzioni:

- l'equazione di bilancio è monodimensionale e riferita alla coordinata assiale z del letto, nella direzione parallela al flusso dell'aria; i gradienti radiali di concentrazione e di temperature sono trascurabili;
- la fase gassosa segue la legge dei gas perfetti;
- la concentrazione dei componenti che si trasferiscono sono estremamente bassi nella fase gassosa, così da non influenzare la velocità dell'aria che resta costante;
- le perdite di carico sono trascurabili nel letto adsorbente, che opera a pressione circa costante.

$$\varepsilon_b \rho_a \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1-\varepsilon_b)\rho_p \frac{\partial C_{\mu ia}}{\partial t} + \varepsilon_b \rho_a \frac{\partial (V_T C_i)}{\partial z} = \varepsilon_b \rho_a D_{Li} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \qquad 6.1$$

L'equazione è associata alle seguenti condizioni al contorno:

per: $t = 0 \quad z = 0 \quad D_{Li} \frac{\partial C_i}{\partial z} = -V_T \times (C_{iIN} - C_i)$ per $z = L \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0$

V_T	è la velocità trasversale della fase gassosa nel letto	m/sec
D_{Li}	è il coefficiente di dispersione assiale riferito al componente i adsorbito	m^2/sec
C_i	è la concentrazione nella fase gassosa del componente i adsorbito	g/kg aria
$C_{\mu ia}$	è la concentrazione nella fase solida del componente i adsorbito	g./kg adsorbente
z	è la coordinata assiale nel letto	m
C_{iIN}	è la concentrazione del componente i nella fase gassosa in ingresso	g./kg aria
L	è la lunghezza totale del letto adsorbente	m

Nello sviluppo del modello l'equazione 6.1 viene semplificata trascurando i termini:

$\varepsilon_b \rho_a \frac{\partial C_i}{\partial t}$ e $\varepsilon_b \rho_a D_{Li} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}$

BILANCIO DI TRASFERIMENTO DI CALORE NEL LETTO ADSORBENTE

Nella fase di desorbimento il ruolo svolto dal fronte di temperatura che avanza è fondamentale, poiché le isoterme di equilibrio variano significativamente con la temperatura. Anche in fase di adsorbimento gli effetti termici non sono trascurabili per il calore di adsorbimento che si genera.
Le equazioni di bilancio di trasferimento termico vengono scritte in forma monodimensionale ed in condizioni adiabatiche del letto adsorbente.
Il bilancio di energia termica relativo al letto in transizione, lungo la coordinata z si scrive:

$$-\rho_a V_T c_g \times (\partial T_g/\partial z) - \rho_a V_T \times \sum_i (\partial C_i/\partial t) \times (q_{sti}/M_i) = (1-\varepsilon_b)\rho_p c_s \times (\partial T_s/\partial t) \quad .7.1$$

Per definire totalmente al sistema alla equazione di bilancio di energia va associata l'equazione di trasferimento di calore dalla fase gassosa alla fase adsorbente; l'equazione viene scritta assumendo che il calore di adsorbimento si genera nella fase adsorbente e che nel trasferimento di calore è limitante la resistenza del film gassoso esterno

$$-\rho_a V_T c_g \times (\partial T_g/\partial z) = h_s a_v \times (T_g - T_s) \quad .7.2$$

Le variabili e parametri contenuti nelle relazioni B.71 e B.7.2 sono:

c_g	è il calore specifico della fase gassosa	joule/kg C
c_s	è il calore specifico della fase adsorbente	joule/kg C
T_g	è la temperatura della fase gassosa	K
T_s	è la temperatura della fase adsorbente	K
C_i	è la concentrazione nella fase gassosa del componente i adsorbito	g/kg aria
q_{sti}	è il calore di adsorbimento isosterico molare del componente i adsorbito	kjoule/kmole
M_i	è il peso molare del componente i adsorbito	jkg/kmole
h_s	è il coefficiente di trasferimento di calore nel film gassoso attorno la particella	joule/ m^2 s C
a_v	è la superficie sviluppata dall'adsorbente per unità di volume del letto	(m^2/m^3)

CEMATEK Srl – Via Rivale, 59/A – 30036 S. Maria di Sala (VE) – Tel 041/5760469 – Fax 041/5761140
www.cematek.it info@cematek.it
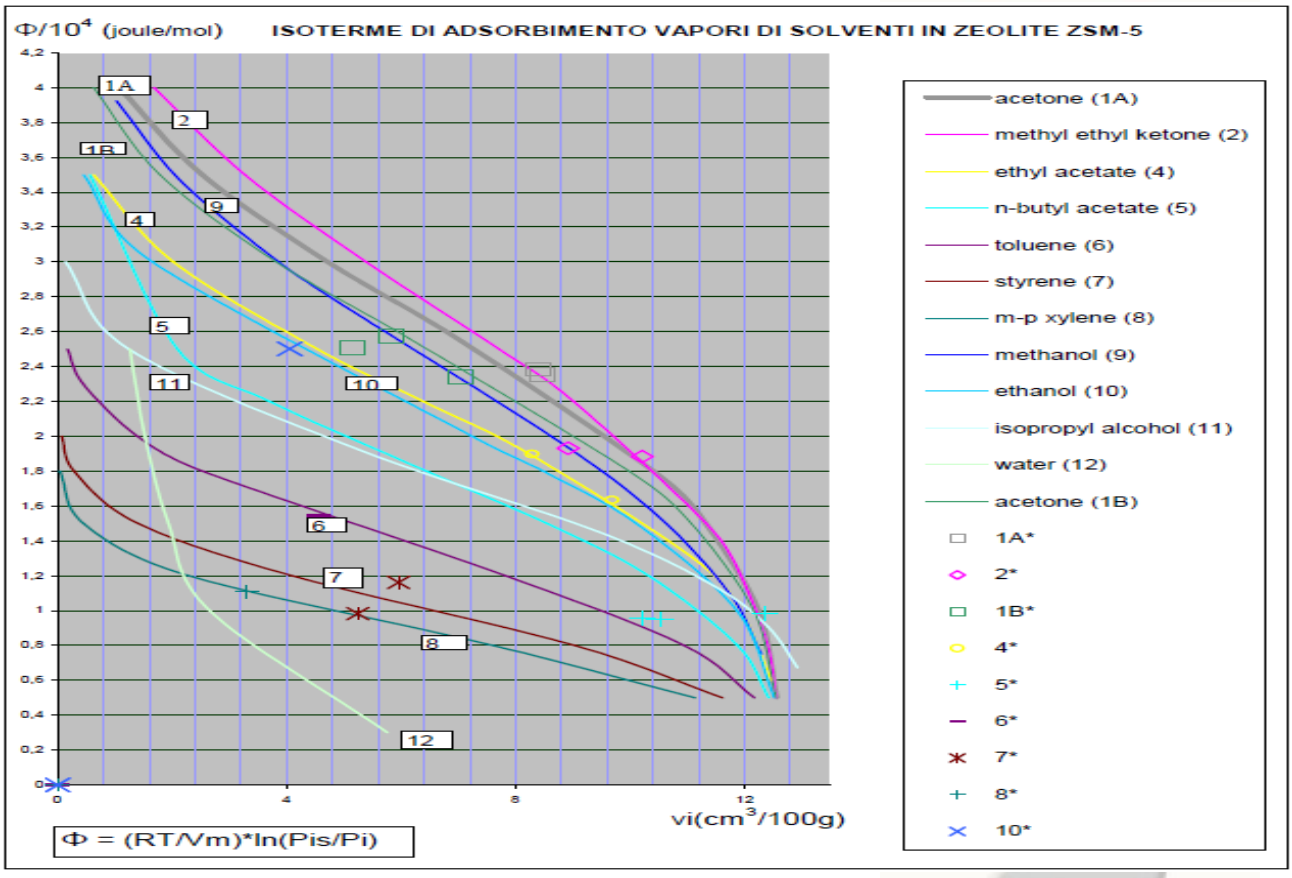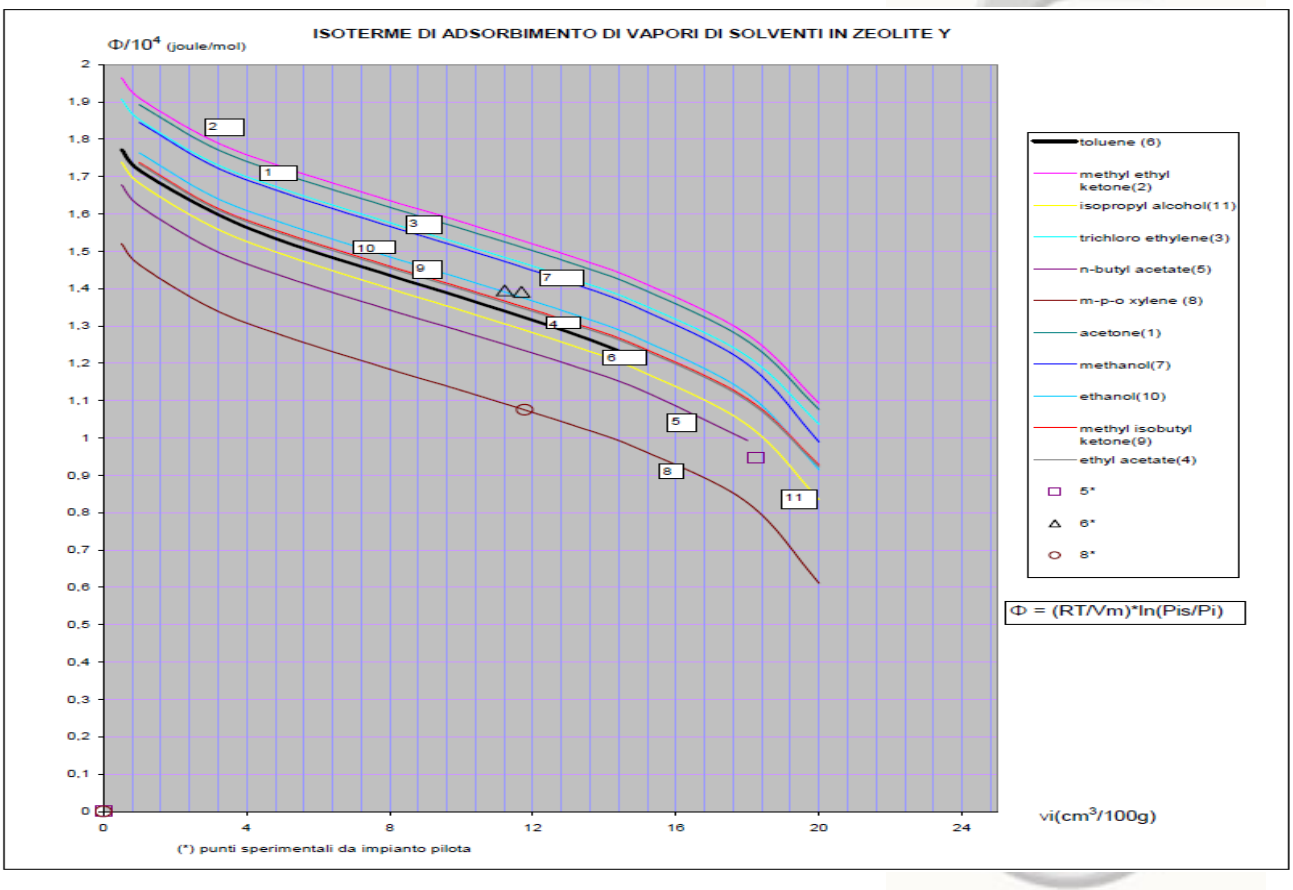
FIGURE **ISOTERME DI ADSORBIMENTO VAPORI DI SOLVENTE NELLE ZEOLITI**