

## Appendice A-7

### La Distillazione Reattiva

#### A7.1 Generalità

Un sistema reattivo di una o più sostanze, eventualmente contenente solventi vari, può alimentare in continuo o in discontinuo vari tipi di reattori e la miscela che si ottiene dopo reazione, ad una opportuna temperatura, è in genere avviata a vari sistemi di separazione dei prodotti utili dai reagenti e dai solventi. Tra questi sistemi di separazione quelli che comportano una distillazione sono certamente tra i più utilizzati e quindi più importanti.

Se la reazione chimica comporta l'ottenimento di prodotti utili con volatilità relativa sufficientemente diversa dai reagenti e specialmente se in queste condizioni la reazione è di equilibrio, è particolarmente utile fare avvenire la reazione in una colonna di rettifica. Infatti in tal caso il prodotto utile si separa più facilmente dagli altri e inoltre se la reazione è di equilibrio, quest'ultimo si sposta continuamente verso i prodotti con ottenimento di alte rese di reazione.

Come sottolineato da Luyben et al. (2008), una limitazione della distillazione reattiva (DR) è il raggiungimento di un accordo tra la temperatura cui avviene la reazione chimica e quella media cui avviene il processo di separazione, tenendo conto che alte temperature di reazione possono anche generare reazioni collaterali non gradite.

Tra i processi "storici" che hanno impiegato la DR si citano quelli della Società DuPont per la produzione di metanolo e etilene tereftalato, partendo da dimetil-tereftalato e glicol etilenico, e quella della Società Eastman Chemical per produrre acetato di metile da acido acetico e metanolo [Siirola, 1995, 1996].

Alcuni esempi di processi che impiegano la DR sono riportati nella tabella (A7-1) [Barbosa, 1988]; un elenco più dettagliato e completo è riportato nel volume di Sundmaker et al. (2002), Tab. A7-1.

Tab. A7.1 Alcuni sistemi proposti per la DR

$A \rightleftharpoons B$			
<i>A</i>		<i>B</i>	
<i>Ciclopentadiene</i>		<i>diciclopentadiene</i>	
$A + B \rightleftharpoons C$			
<i>A</i>	<i>B</i>		<i>C</i>
<i>Acido adipico</i> <i>Butadiene</i> <i>Ossido di etilene</i> <i>Isobutene</i>	<i>Esametildiammona</i> <i>Diossido di zolfo</i> <i>Acqua</i> <i>Metanolo</i>		<i>Sale</i> <i>Butadiene Sulfone</i> <i>Etilenglicole</i> <i>Metiliterbutiletere</i>
$A + B \rightleftharpoons 2C$			
<i>A</i>	<i>B</i>		<i>C</i>
<i>Benzene</i> <i>Anidride acetica</i>	<i>Xilene</i> <i>Acqua</i>		<i>Toluene</i> <i>Acido acetico</i>
$A + B \rightleftharpoons C + D$			
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
<i>Acido acetico</i>	<i>Butanolo</i>	<i>Butilacetato</i>	<i>Acqua</i>
<i>Acido Acetico</i>	<i>Etanolo</i>	<i>Etilacetato</i>	<i>Acqua</i>
<i>Acido Acetico</i>	<i>Metanolo</i>	<i>Metilacetato</i>	<i>Acqua</i>
<i>Acido Acetico</i>	<i>Stearato di vinile</i>	<i>Acido stearico</i>	<i>Vinilacetato</i>
<i>Acido Acrilico</i>	<i>Etanolo</i>	<i>Atilacrilato</i>	<i>Acqua</i>
<i>Butanolo</i>	<i>Etil acetato</i>	<i>Etanolo</i>	<i>Butilacetato</i>
<i>Butanolo</i>	<i>Monobutilftalato</i>	<i>Dibutilftalato</i>	<i>Acqua</i>
<i>Etanolo</i>	<i>Acido lattico</i>	<i>Etillattato</i>	<i>Acqua</i>
<i>Acido Formico</i>	<i>Etanolo</i>	<i>Etilformato</i>	<i>Acqua</i>
<i>m-xylene</i>	<i>Butilbenzene</i>	<i>Tbutilbenzene</i>	<i>t-butil mxilene</i>
<i>m-xylene</i>	<i>Butilbenzene</i>	<i>Tertbutilmxilene</i>	<i>benzen</i>
<i>m-xylene</i>	<i>Na p-xylene</i>	<i>Na m-xilene</i>	<i>p xilene</i>
$A + 2B \rightleftharpoons C + 2D$			
<i>2,3 but glicol</i> <i>Dimetilteftalato</i>	<i>Acido acetico</i> <i>Etileglicole</i>	<i>2,3 but glic</i> <i>diacet</i> <i>Etilenglicole</i>	<i>Acqua</i> <i>metanolo</i>

La trattazione matematica della DR è assai complessa. In questa Appendice si userà uno schema di calcolo derivato dalla distillazione a più stadi e a più componenti presentato nel corpo del volume al paragrafo 5.3.3 e in Appendice 3, aggiungendo un termine reattivo ad alcune equazioni MESH (5-177, 5-180), (A3-1, A3-4). Come riportato nel testo il metodo originale delle equazioni MESH è dovuto a Wang e Henkel (1966), poi ripreso da altri autori, in particolare Suzuki et al., (1971), Henley e Sender (1981). Per completezza si citano importanti volumi interamente dedicati alla DR [Sundmaker (2002), Luyben (2008)] o capitoli di volumi o review [Taylor (2000), Dimian (2014),

Stichlmair (1988)] e alcuni classici articoli [Ung (1995), Grosser (1987), Barbosa (1988a, 1988b)] di natura molto matematica.

## A7.2 Vantaggi della distillazione reattiva

a) Si riportano due esempi da (Taylor, 2000, p. 5185). Il primo, di carattere generale, è rappresentato nella figura A7.1 ed è riferito allo schema di reazione reversibile  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , dove i punti di ebollizione crescono da  $A$  a  $D$ .

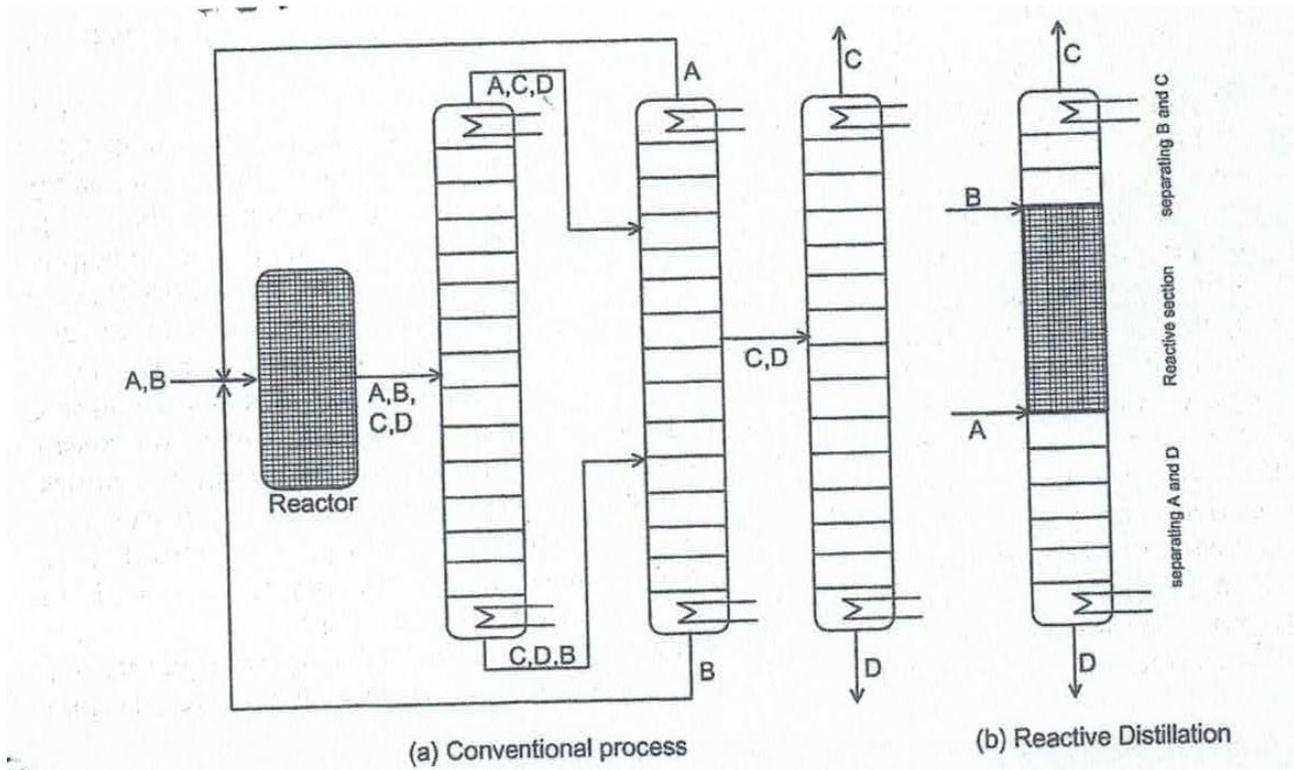


Fig. A7.1 Schemi di processo per la sequenza di reazione  $A + B \rightleftharpoons C + D$  dove  $C$  e  $D$  sono entrambi prodotti desiderati. a) La configurazione tipica di un processo convenzionale consiste di un reattore seguito da un treno di colonne di distillazione; b) La configurazione con distillazione reattiva: i componenti  $A$ ,  $C$ ,  $D$  e  $B$  hanno punti di ebollizione crescenti. Le sezioni reattive sono indicate dagli spazi a maglia grigia. La figura è tratta da [Stichlmair e Frey, 1999].

Questa reazione, con separazione continua dei prodotti  $C$  e  $D$ , sposta continuamente l'equilibrio verso tali prodotti.

Se si effettua la reazione secondo lo schema della figura A7.1a, l'alimentazione  $A+B$  è inviata nel reattore indicato, dove può essere presente un catalizzatore, e raggiunge l'equilibrio. Questa miscela richiede tre successive colonne per ottenere  $C$  e  $D$  separati, essendo i reagenti  $A$  e  $B$  riciclati nel flusso alimentante il reattore.

Se invece si effettua l'alimentazione secondo lo schema della figura A7.1b, i componenti *A* e *B* vengono alimentati separatamente in una zona reattiva dove avviene la reazione con separazione di *C* in testa e *D* in coda.

b) Un esempio specifico è riportato nello schema della figura A7.2 relativo alla reazione di esterificazione dell'acido acetico (*HAc*) da parte di metanolo (*MeOH*). Questa reazione è già stata citata nella Tabella A7.1, per dare l'estere (*MeAc*) secondo la reazione  $MeOH + HAc \rightleftharpoons MeAc + H_2O$ .

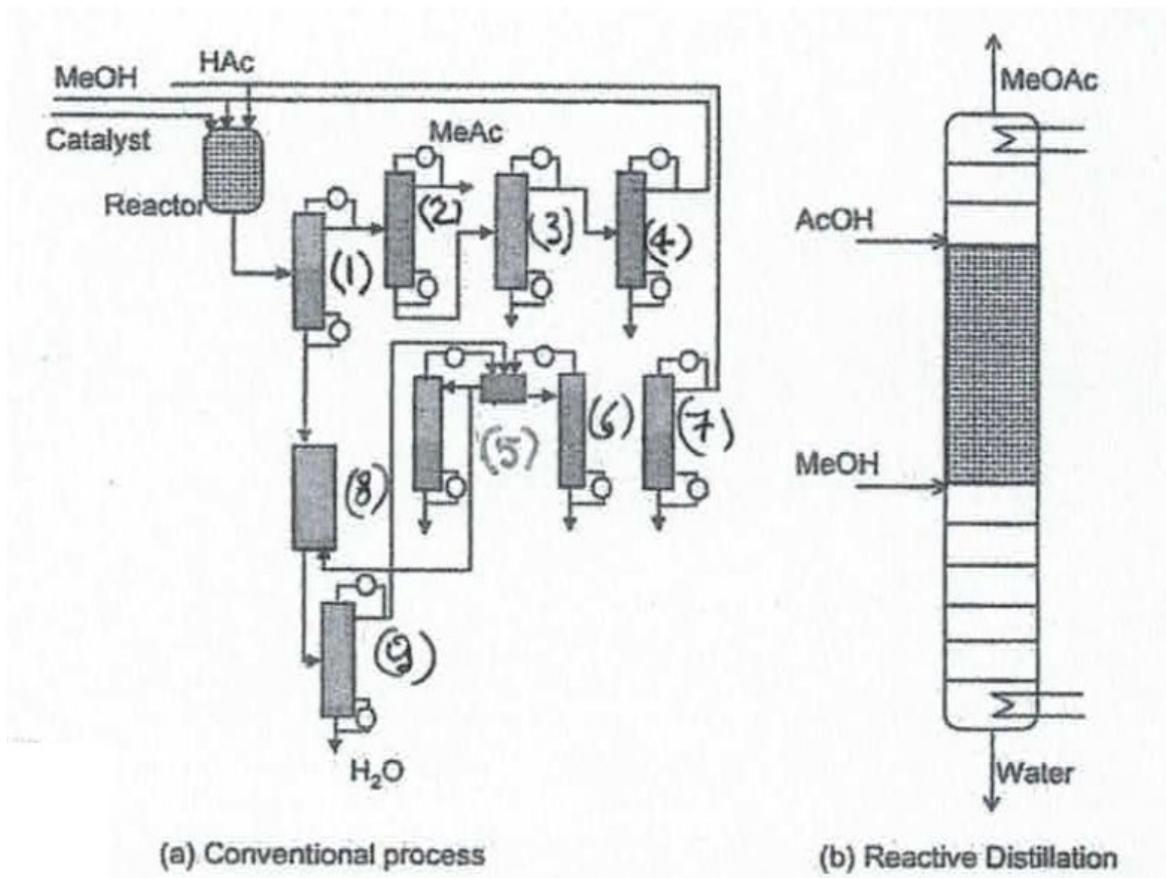
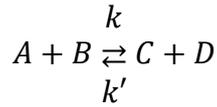


Fig. A7.2 Schemi di processo per la reazione di esterificazione  $MeOH + HAc \rightleftharpoons MeAc + H_2O$ . a) Processo convenzionale consistente in un reattore seguito da nove colonne di distillazione; b) Configurazione con distillazione reattiva. Le sezioni reattive sono indicate con le maglie grigie. Figura adattata da [Siirola, 1995].

Anche in questo caso il processo tradizionale, i cui dettagli sono riportati in [Siirola, 1995], richiede un reattore catalitico dove vengono alimentati i reagenti e quindi il flusso uscente richiede ben nove colonne di rettifica per separare l'estere, colonna (2), e l'acqua, colonna (9), con i reagenti riciclati nel reattore catalitico dalla teste delle colonne (4) per metanolo e (7) per acido acetico.

Operando invece con una sola colonna reattiva, figura A7.2, con alimentazione dei due reagenti separata agli estremi della zona di reazione si riesce ad avere il prodotto estere in testa e l'acqua in coda.

c) In [Luyben, 2008, pp. 3-7] è riportato uno schema di reazione di equilibrio del tipo già discusso:



dove le volatilità, relative al componente più pesante, sono decrescenti nell'ordine:

$$\alpha_C > \alpha_A > \alpha_B > \alpha_D$$

Pertanto il componente più volatile è C, quello meno volatile (componente pesante) è D. Lo schema di alimentazione di A e B nella colonna (figura A7.3) è quello già visto nella figura A7.1b, dove i reagenti A e B vengono alimentati separatamente. Nella simulazione presentata (figura A7.3) per tale colonna si suppone che oltre alla scala di volatilità sopra indicata, iniziando la numerazione degli stadi dalla caldaia, essa abbia:

- $N_S + 1$  stadi per la sezione di stripping (quella al di sotto dell'alimentazione di A) = 10;
- $N_R$  stadi per la sezione di rettifica (quella al di sopra dell'alimentazione di B sino al condensatore (escluso) = 10
- $N_{RX}$  stadi per la sezione di reazione (quella compresa tra le alimentazioni di A e B)=10

Inoltre si suppone che la velocità di reazione  $r_{n,i}$  per ogni stadio  $n$  alla temperatura  $T_n$  relativa alla sostanza  $i$  (si veda il paragrafo A7-4 per le notazioni sulla velocità di reazione  $r$ ) abbia la seguente espressione per ogni sostanza  $i$  reagente (all'inverso se  $i$ = prodotto) alla temperatura  $T_n$ .

$$-\frac{\partial C_{n,i}}{\partial t} = r_{n,i} = k_i(T_n)C_{n,A}C_{n,B} - k'_i C_{n,C}C_{n,D} \quad (A7 - 1)$$

Se con  $Hu_n$  si indica il volume (holdup) del liquido sul piatto  $n$  o la massa di catalizzatore a seconda delle unità dimensionali di  $r_{n,i}$ , si può calcolare con la seguente espressione l'ammontare  $R_{n,i}$  di  $i$  reagito sul piatto  $n$ , nel caso  $i$  partecipi ad una sola reazione (vedi il parametro  $R_{m,n,i}$  in A7.5):

$$R_{n,i} = Hu_n r_{n,i} \quad (A7 - 2)$$

La variazione del flusso di vapore  $V$  tra due stadi contigui ( $n, n-1$ ) si può scrivere nel modo seguente [Luyben, 2008, pp. 4, 19]:

$$V_n - V_{n-1} = \frac{-\Delta H_n^R R_n}{\Delta \bar{h}_n^{ev}} \quad (A7 - 3)$$

dove:

$$\Delta \bar{h}_n^{ev} = \sum_{i=1} x_{n,i} h_{n,i}^{ev} \quad (A7 - 3)bis$$

$$-\Delta H_n^R R_n = \sum_{i=1} -\Delta H_{n,i}^R R_{n,i} \quad (A7 - 3)ter$$

Il numeratore al secondo membro della (A7-3) rappresenta il flusso totale di calore generato dalla reazione esotermica sul piatto  $n$  (kJ/h), mentre il denominatore è l'entalpia molare media di evaporazione dei componenti sul piatto  $n$  (kJ/mole).

Con questi presupposti il risultato della modellizzazione è presentato nella figura A7.3, come frazioni molari  $x_i$  ( $i = A - D$ ) in funzione del numero di piatti. In  $N_{F1}$  e  $N_{F2}$  vengono alimentati A e B rispettivamente.

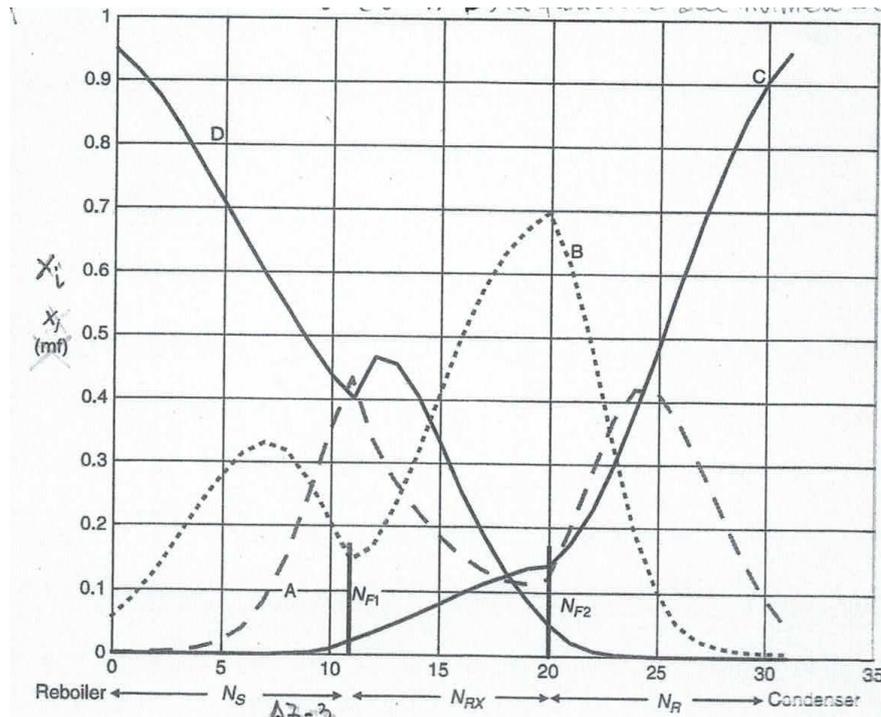


Fig. A7.3 Profili di composizione del caso base (95% purezza). [Luyben, 2008, p. 5].

In questa figura le frazioni molari  $x_i$  di  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  sono ovviamente funzione del numero di stadi (in totale  $N=10$ ). E' interessante osservare la variazione dei due reagenti  $A$  e  $B$ :  $A$  ha un massimo intorno al piatto 10 perché in prossimità di questo è alimentato, mentre  $B$  ha tale massimo per  $N=20$ , per la stessa ragione. La frazione molare di  $C$  cresce rapidamente dopo  $N=20$  a causa della sua maggiore volatilità rispetto a tutti gli altri componenti mentre  $A$  ha due massimi uno in prossimità di  $N=10$ , come già detto, l'altro intorno a  $N=25$  a causa della sua volatilità, inferiore solo a quella di  $C$ , sino poi ad essere abbattuto dalla reazione chimica; anche  $B$  ha un andamento simile per ragioni analoghe, tenendo conto della sua bassa volatilità.

Ovviamente all'inizio delle operazioni, quando  $A$  e  $B$  vengono alimentati separatamente, sui piatti  $N_{F1}$  e  $N_{F2}$  (figura A7.3) non avviene alcuna reazione, ma via via che la colonna va a regime anche su tali piatti c'è la presenza di entrambi i reagenti e pertanto la reazione (A7-1) ha luogo, come indicato in Luyben (figura 1.2 di tale riferimento).

Inoltre se  $A$  e  $B$  vengono alimentati in presenza di due solventi specifici, la miscela in colonna sarà di sei componenti. Quindi  $C$  e  $D$ , ottenuti in testa e coda rispettivamente, andranno avviati ad altre colonne per separarli dai solventi. Lo schema di alimentazione dei reagenti  $A$  e  $B$  per i casi  $a)$ ,  $b)$ ,  $c)$  precedentemente illustrati, può essere variato a seconda dell'andamento delle volatilità relative. Se per esempio  $\alpha_C \cong \alpha_D > \alpha_A \cong \alpha_B$  converrà alimentare, anche unitamente  $A$  e  $B$ , su un piatto verso la caldaia  $N$  in modo che i prodotti  $C$  e  $D$  possano separarsi lungo tutta la colonna e spostare facilmente l'equilibrio verso di essi. Se l'andamento fosse all'inverso di quello indicato:  $\alpha_A \cong \alpha_B > \alpha_C \cong \alpha_D$  non converrebbe alimentare  $A$  e  $B$  in coda perché in tal modo la separazione dei componenti pesanti ( $C$ ,  $D$ ) risulterebbe più difficile per mancanza di un numero sufficiente di stadi. D'altronde, in questo ultimo caso, alimentare i reagenti  $A$  e  $B$  in testa può avere l'inconveniente di disporre di pochi stadi di reazione, sebbene si avrebbero più stadi per la separazione di  $C$  e  $D$ . Un compromesso può essere allora un'alimentazione su piatti centrali, sia separatamente che unitariamente.

### A7.3 Schema di calcolo generalizzato

Si riportano di seguito, per questioni di praticità, due figure dell'appendice 2 del testo:

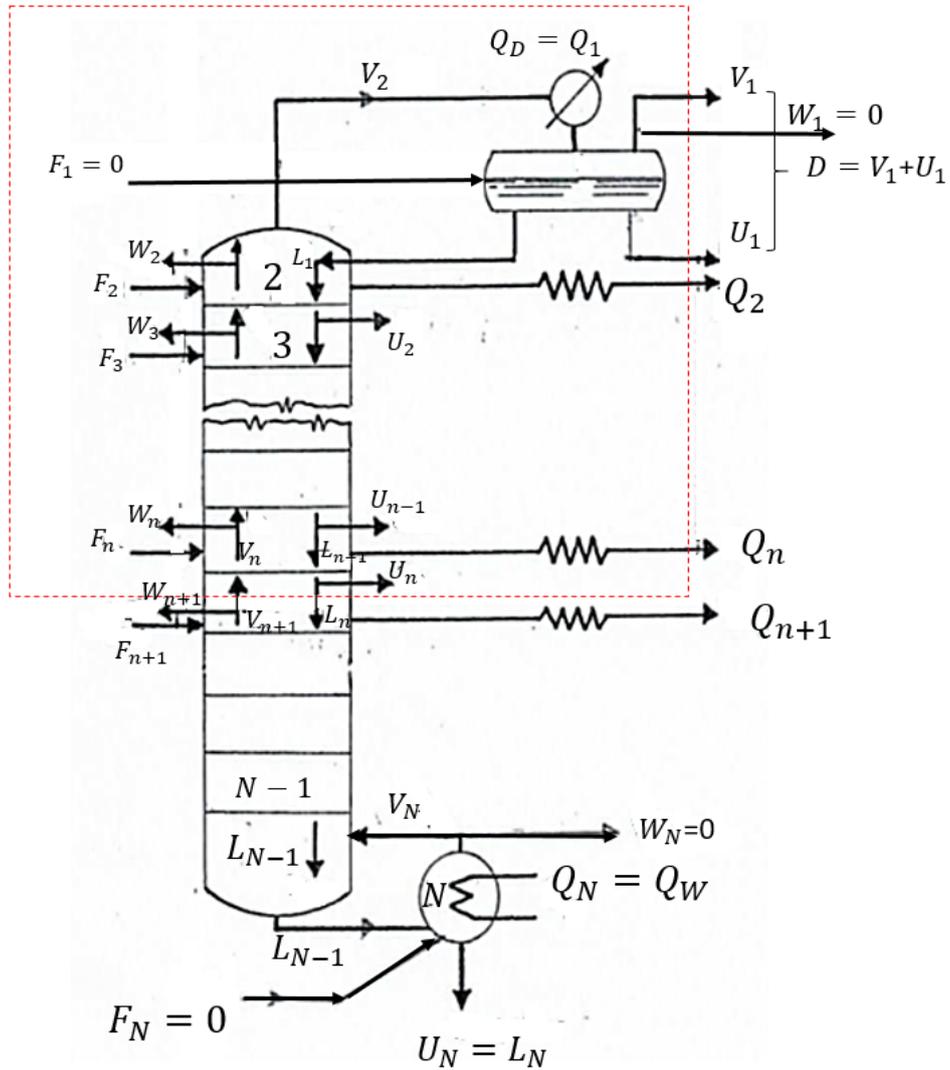


Fig. A3.1 Colonna di rettifica con alimentazione e prelievi multipli (per i simboli si vedano le pagine 518-519 del testo).

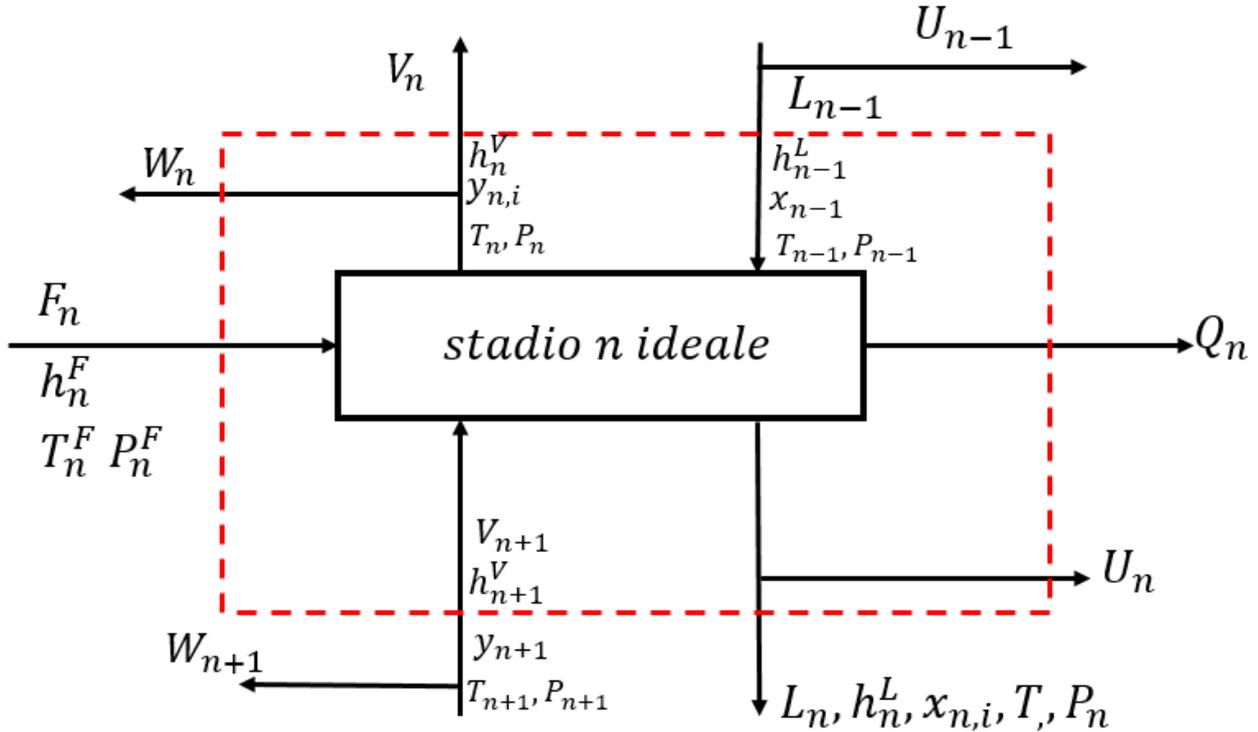


Fig. A3.2 Dettaglio dei flussi sul piatto generico  $n$  ideale.

Si considerano le equazioni MESH in condizioni reattive.

#### A7.4 Richiami di cinetica chimica

Non tutte le equazioni MESH (Material Balance, Equilibrium, Summation, Heat balance), ovvero A3.1, A3-2, A3-3, A3-4, devono essere integrate da un termine che contiene la velocità di reazione  $r_{n,i}$ , ma solo quelle  $M$  e  $H$ .

Per quanto riguarda le equazioni  $M$  che esprimono per ogni stadio  $n$  (Fig. A3.2) il bilancio per ogni sostanza  $i$  e che comprende ognuna delle  $m$  equazioni cinetiche ( $m = 1 - E_i$ ) che coinvolgono tale sostanza, si dovrà considerare un generico schema di equazione di equilibrio, più completa di quella citata in precedenza, ovvero:



Ricordando che ogni velocità di reazione  $r$  (l'indice  $m$  è omissivo in questo paragrafo) è specifica di ogni sostanza  $i$  alla temperatura  $T_n$  del piatto  $n$  si ha per  $i=A$ , con  $k_A$  e  $k'_A$  le costanti cinetiche in (A7-4):

$$r_{n,A} = -\frac{\partial C_{n,A}}{\partial t} = k_A(T_n) C_{n,A}^{\nu_A} C_{n,B}^{\nu_B} - k'_A(T_n) C_{n,C}^{\nu_C} C_{n,D}^{\nu_D} \quad (A7-5)$$

In genere si può scrivere la (A7-5) nel modo seguente, per una sostanza  $i$ :

$$r_{n,i} = -\frac{\partial C_{n,i}}{\partial t} = k_i(T_n) \prod_{i=1}^{i=Re} C_{n,i}^{\nu_i} - k'_i(T_n) \prod_{i=1}^{i=Pr} C_{n,i}^{\nu_i} \quad (A7-6)$$

dove i suffissi *Re* e *Pr* sono rispettivamente il numero di reagenti e prodotti. Le costanti cinetiche  $k_i$  e  $k'_i$  hanno il pedice *i* per ricordare che sono relative alla variazione nel tempo della concentrazione della sostanza *i*. Se l'equazione (A7-6) venisse scritta per un altro reagente *j* essa rimarrebbe formalmente uguale, ma i coefficienti cinetici avrebbero il pedice *j* e sarebbero in relazione con  $k_i$  e  $k'_i$  secondo i coefficienti stechiometrici [Gavezzotti, 1982, p. 25-26], ovvero:

$$k_i = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_j} k_j; k'_i = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_j} k'_j \quad (A7 - 7)$$

Le costanti cinetiche dipendono dalla temperatura attraverso la nota equazione empirica di Arrhenius in funzione delle energie di attivazione ( $E_a, E'_a$ ) e fattore pre-esponenziale ( $A, A'$ ) [Frost, 1981].

$$k_i = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right); k'_i = A' \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right) \quad (A7 - 8)$$

La costante di equilibrio  $K$  della (A7-6) è pertanto:

$$K = \frac{k_i}{k'_i} = \frac{\prod_{i=1}^{i=Pr} (C_{n,i})_{eq}}{\prod_{i=1}^{i=Re} (C_{n,i})_{eq}} = A_{eq} \exp\left(-\frac{E_{eq}}{RT}\right) \quad (A7 - 9)$$

Dove: *eq(pedice)* indica il valore di equilibrio della concentrazione;  $A_{eq} = \frac{A}{A'}$ ;  $E_{eq} = E'_a - E_a$ . Si osserva che la costante di equilibrio, nonostante sia il rapporto di due costanti cinetiche relative alla sostanza *i*, non dipenda da essa poiché è il rapporto dei valori di equilibrio delle concentrazioni che è indipendente da una specifica sostanza.

In virtù della (A7-7) risulta anche per la (A7-5):

$$r_{n,A} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} r_{n,B} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_C} r_{n,C} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_D} r_{n,D} \quad (A7 - 10)$$

In generale se *r* è una sostanza di riferimento:

$$r_{n,r} = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_i} r_{n,i} \text{ ovvero } r_{n,i} = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r} r_{n,r} \quad (A7 - 11)$$

Dalle equazioni (A7-2) e (A7-11) segue:

$$R_{n,i} = H u_n \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r} r_{n,r} = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r} R_{n,r} \quad (A7 - 12)$$

In varie trattazioni si suppone che ogni piatto della colonna dove avviene la reazione abbia due proprietà:

- i) Sia un reattore a perfetto mescolamento, il che vuol dire che la velocità di reazione sia uguale in tutti i punti del piatto e indipendente dal tempo (Metcalf, 1997, p. 11).
- ii) Si raggiungono immediatamente le condizioni di equilibrio per la reazione (A7-5)

Condizione di equilibrio per la reazione (A7-5)

La prima condizione può essere accettata in funzione del grado di turbolenza del liquido e vapore sul piatto. La seconda dipende dal tempo di residenza  $\tau$  dei reagenti liquidi sul piatto definito dal rapporto

$\tau = \frac{Hu_n}{L_{n-1}}$  dove  $Hu_n$  è in volume e  $L_{n-1}$  è espresso in *volume/tempo*. Se il tempo di residenza è molto piccolo può non essere vera l'assunzione del raggiungimento istantaneo dell'equilibrio e pertanto il termine  $R_{n,i}$  dovrà comprendere sia la reazione diretta che quella inversa.

E' pertanto consigliabile uno studio cinetico dettagliato della reazione in esame per potere disporre di tutti i dati necessari (fattori pre-esponenziali e energie di attivazione) prima di procedere alla definizione delle equazioni MESH.

### A7.5 Le equazioni MESH per ogni stadio n [Taylor(2000),Sundmacher (2002)]

Per ognuna delle N equazioni, tipo M (bilanci molari, vedi A3-1) viene aggiunto il termine sommatoria di tutti i termini  $R_{m,n,i}$  relativo alle m equazioni cinetiche ( $m=1-E_i$ ) che coinvolgono la sostanza i. Se tale sostanza partecipa ad una sola reazione ( $m=1$ ) allora il termine indicato è  $R_{n,i}$  (A7-12). Inoltre se un componente i non è reattivo (per esempio un solvente) esso è nullo. Le equazioni (A7-13) e (A3-4) sono scritte in forma differenziale (Sundmacher, 2002, pag.218) perché in regime non stazionario il secondo membro può non essere nullo; in generale però l'equazione si applica in regime stazionario e quindi con il secondo membro nullo.

A tal fine si osserva che, se il termine di reazione  $r_{n,i}$  (e quindi  $R_{n,i}$ ) è calcolato attraverso le concentrazioni molari (Eq.ni (A7-1) o (A7-5)), si dovranno convertire le frazioni molari  $x_{n,i}$  ottenute dalla risoluzione della matrice tridiagonale (A3-27), o dal calcolo iterativo esposto in (A3.6) in  $C_{n,i}$ . Ciò è fattibile con le equazioni  $C_{n,i} = x_{n,i} \cdot \bar{\rho}_n$ , dove  $\bar{\rho}_n = \sum_i x_{n,i} \rho_i$ .

M, Material balance:

$$\frac{dm_{n,i}}{dt} = [L_{n-1}x_{n-1,i} + V_{n+1}y_{n+1,i} + F_n Z_{n,i}] - [(V_n + W_n)y_{n,i} + (L_n + U_n)x_{n,i}] \pm \sum_{m=1}^{E_i} R_{m,n,i} \quad (A7 - 13)$$

E, Equilibrium:

$$y_{n,i} - K_{n,i}^{LV} x_{n,i} = 0 \quad (A3 - 2)$$

S, Summation su tutti i C componenti:

$$\sum_{i=1}^C y_{n,i} - 1 = 0; \sum_{i=1}^C x_{n,i} - 1 = 0 \quad (A3 - 3)$$

H, Heat balance:

$$\frac{dH_n}{dt} = [L_{n-1}h_{n-1}^L + V_{n+1}h_{n+1}^V + F_n h_n^F] - [(V_n + W_n)h_n^V + (L_n + U_n)h_n^L - Q_n] \quad (A3 - 4)$$

Poiché non tutti i C componenti sono reattivi, i termini  $R_{m,n,i}$  si riferiscono ovviamente solo a quelli di tale natura.

Le equazioni (A7-13), (A3-2), (A3-4), (A3-3) danno luogo, dopo le procedure esposte nel testo ai paragrafi A3.4, A3.5 alla stessa matrice tridiagonale (A3-27) che rappresenta, in questo caso, l'equazione seguente, formalmente uguale alla (A3-22):

$$A_n x_{n-1,i} + B_{n,i} x_{n,i} + C_{n,i} x_{n+1,i} = D_{n,i} \quad (A3 - 22)$$

Dove i termini  $A_n, B_n, C_{n,i}$  hanno le espressioni rispettivamente delle (A3-23), (A3-24), (A3-25), mentre il termine  $D_{n,i}$  contiene il parametro collegato alla velocità di reazione:

$$D_{n,i} = -F_n Z_{n,i} \pm \sum_{m=1}^{E_i} R_{m,n,i} \quad (A7 - 14)$$

Analogamente il bilancio entalpico, (A3-4), elaborato seguendo le procedure del paragrafo A3.8 del testo, dà luogo alla stessa matrice didiagonale (A3-80) che, in questo caso, rappresenta la seguente equazione formalmente uguale alla (A3-76).

$$V_n \alpha_n + V_{n+1} \beta_n = \gamma_n \quad (A3 - 76)$$

I termini  $\alpha_n, \beta_n$  hanno le espressioni rispettivamente delle (A3-73) e (A3-74), mentre il termine  $\gamma_n$  è formalmente uguale alla (A3-75).

$$\gamma_n = \left[ \sum_{k=1}^{n-1} (F_k - U_k - W_k - V_1) (h_n^L - h_{n-1}^V) \right] + F_n (h_n^L - h_n^F) + W_n (h_n^V - h_n^L) + [Q_n] \quad (A3 - 75)$$

## A7.6 Efficienza degli stadi ed equazione di proporzionalità tra la composizione del vapore e quella del liquido in condizioni non ideali (condizioni di pseudoequilibrio)

A7.6.1 Se su uno stadio (piatto) non si raggiungono le condizioni di equilibrio, definite dalla (A3-2), allora si dovrà ricavare una equazione analoga di proporzionalità, necessaria per le sostituzioni di  $y_{n,i}$  con  $x_{n,i}$ , come illustrato nel paragrafo A3.5 del testo.

Ci si riferisce pertanto alle seguenti due figure indicanti rispettivamente la a) una sezione di colonna di rettifica a stadi e, la b) le curve di equilibrio per i flussi di vapore ( $y$ ) e di liquido ( $x$ ) per ogni stadio  $n$ ;  $y_n^*$  è in equilibrio con  $x_n$  (punto A),  $y$  è in condizioni di pseudoequilibrio con  $x_n$  (punto B).

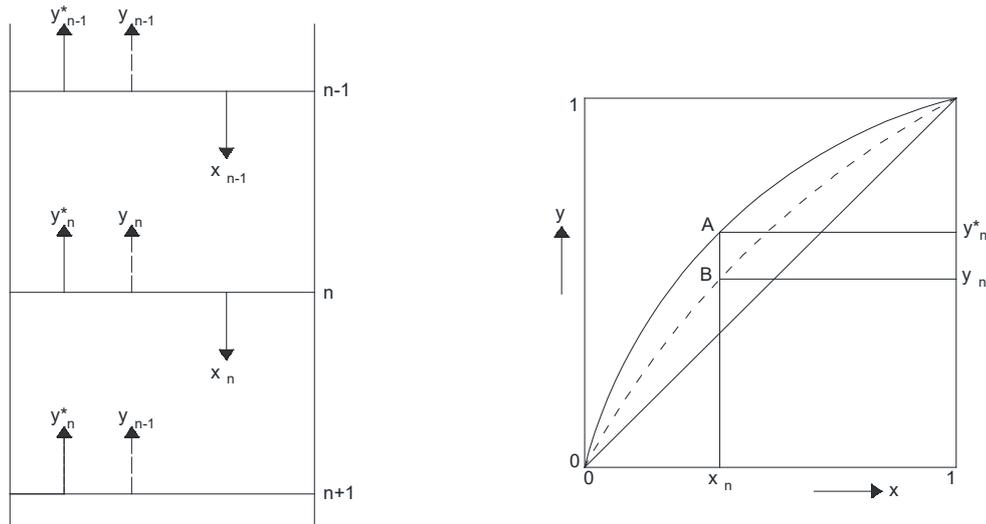


Fig. 4.7.4-a: Sezione di colonna di rettifica a stadi. Fig. 4.7.4-b: Curve  $x/y$  di equilibrio(—) e di pseudoequilibrio (- - -) riferiti alla sostanza più volatile.

In questa trattazione si omettono tutti gli indici  $i$  relativi ad una specifica sostanza  $i$ . Per valutare i singoli punti della curva cui appartiene il punto B è conveniente riferirsi alle efficienze di Murphree (Eq. 5-204) che nella definizione è riferita alla fase vapore (V):  $E_{MV} = (y_n - y_{n-1}) / (y_n^* - y_{n-1})$ . Questa espressione può essere eguagliata a quella relativa alla fase liquida (L),  $E_{ML}$ , nel caso in cui ci si riferisca ad una colonna che operi a riflusso infinito. In tal caso infatti sussiste la relazione seguente:

$$y_n = x_{n-1} \quad \text{ovvero} \quad y_{m+1} = x_m \quad (5-150)$$

Pertanto:

$$E_{MV,n} = \left( \frac{(y_n - y_{n-1})}{(y_n^* - y_{n-1})} \right)_{R=\infty} = \left( \frac{(x_{n-1} - x_n)}{(K_n^{LV} x_n - x_n)} \right)_{R=\infty} = E_{MLn} \quad (A7-15)$$

Il fatto che l'efficienza  $E_{ML}$  sia calcolata con le precedenti equazioni in condizioni di riflusso infinito, non limita il suo valore a tale situazione perché l'efficienza di uno stadio è sostanzialmente basata sulla struttura geometrica di esso, per esempio il suo holdup. Nel seguito il pedice  $R = \infty$  della A7-15 verrà ommesso. Dai primi due termini della (A7-15) si ricava:

$$y_n = E_{MV,n}(y_n^* - y_{n-1}) + y_{n-1} \quad (A7-16)$$

Sussistono le seguenti relazioni:

$$y_n^* = K_n^{LV}(x_n, T_n, P_n)x_n \quad \text{e} \quad y_{n+1} = x_n \quad (A7-17)$$

Di cui la prima è di equilibrio (3.1.1), la seconda deriva dalla (A7-15).

Sostituendo le (A7-17) in (A7-16) si ottiene la seguente equazione che contiene solo valori relativi allo stadio  $n$ :

$$y_n = E_{MV,n}[K_n^{LV}(x_n, T_n, P_n)x_n - x_n] + x_n \quad (A7-18)$$

Raggruppando i termini in  $x_n$  si può scrivere:

$$y_n = K_{M,n}x_n \quad (A7-19)$$

Dove:

$$K_{M,n} = E_{MV,n} \{ [K_n^{LV}(x_n, T_n, P_n) - 1] \} + 1 \quad (A7 - 20)$$

La (A7-19) può pertanto sostituire formalmente la (A3-2) nella (A7-13) con una procedura del tutto simile a quella del paragrafo A-3 dove la costante di equilibrio LV è indicata con  $K_{n,i}$  nella (A3-20).

A7.6.2 Verifica numerica delle Eq.ni (A7-19) e (A7-20).

Per questa verifica ci si riporta alla Esercitazione N° 3 e ai dati ivi riportati.

- Dati di equilibrio liquido-vapore a  $P=1\text{atm}$  tratti dalla letteratura ( H. Hipkin et al., Ind. Eng. Chem. 25 (1954) 2524) per il sistema n-eptano-toluene
- Dati originale della composizione del liquido in funzione del numero del piatto per una colonna di rettifica a 15 piatti a riflusso infinito.

Segue:

$$n = 14; E_{MV,14} = 100 \left( \frac{y_{14} - y_{15}}{y_{14}^* - y_{15}} \right) = 100 \left( \frac{x_{13} - x_{14}}{K_{14}^{LV} x_{14} - x_{14}} \right)$$

Dalla Tab. 2 dell'Esercitazione 3 risulta  $x_{13} = 0.512$ ;  $x_{14} = 0.459$ . Dai dati di equilibrio LV di Tab. 1 o per interpolazione per  $x=0.459$  o dalle equazioni interpolatrici (6) e (7) ivi riportate segue  $y_{14}^* = 0.547$ , da cui  $K_{LV}^{14} = \frac{0.547}{0.459} = 1.192$ .

Pertanto:

$$E_{MV,14} = \frac{0.512 - 0.459}{0.547 - 0.459} = 0.602$$

Dalla (A7-20) si calcola:

$$K_{M,14} = 0.602[(1.192 - 1)] + 1 = 1.116$$

5

Nel caso non sia a rapporto di riflusso infinito, la composizione del piatto non sarà quella indicata, ma la curva di pseudoequilibrio e la procedura di calcolo di  $y_n$  rimangono le stesse sopra riportate.

A7.6.3: Costruzione per punti della curva di pseudoequilibrio per una colonna di rettifica operante a rapporto di riflusso finito, utilizzando l'efficienza di Murphree per ogni stadio n.

Si considerino le equazioni che definiscono l'efficienza di Murphree e la retta di esercizio per una colonna di rettifica operante con due componenti. Si omette l'indice del componente, ma a pedice si riporta il numero dello stadio generico n:

$$E_{MV,n} = \frac{y_n - y_{n+1}}{K_n^{LV} x_n - y_{n+1}} \quad (5-204)\text{bis}$$

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n - \frac{x_D}{R+1} \quad (5 - 89)$$

Sostituendo la (5-89) in (5-204) si ha:

$$E_{MV,n} = \frac{y_n - \frac{1}{R+1}(Rx_n - x_D)}{K_n^{LV} x_n - \frac{1}{R+1}(Rx_n - x_D)} \quad (A7 - 21)$$

Se si applica la (A7-21) a  $n=1$  e si suppone una condensazione totale del vapore  $y_1$  si ha  $y_1 = x_D$ ; quindi la (A7-21) per  $n=1$  diviene:

$$E_{MV,1} = \frac{x_D - \frac{1}{R+1}(Rx_1 - x_D)}{K_n^{LV} x_1 - \frac{1}{R+1}(Rx_1 - x_D)} \quad (A7 - 22)$$

Noto da misure sperimentali i valori di  $E_{MV,n}$  e una espressione analitica per la costante di equilibrio liquido vapore su può risolvere la (A7-22) rispetto a  $x_1$  tramite un metodo iterativo non lineare. Noto  $x_1$  si calcola poi  $y_2$  dalla (5-89). Si procede in tal modo sino a passare alla sezione di esaurimento, per la quale la retta di esercizio è:

$$y_{n+1} = \frac{L'}{L' - W} x_n - \frac{W}{L' - W} x_W \quad (5 - 92)$$

Sempre con riferimento alla (5-204) si può sostituire  $y_{n+1}$  dalla (5-92) a tale equazione e scrivere pertanto:

$$E_{MV,n} = \frac{y_n - \frac{1}{L' - W}(x_W - W x_W)}{K_n^{LV} x_n - \frac{1}{L' - W}(x_n - W x_W)} \quad (A7 - 23)$$

Se la colonna di rettifica è ad una solo alimentazione, noti  $x_F, x_D, F, D, q$  (parametro termico dell'alimentazione) si calcolano i parametri della (A7-23) come indicato nel testo al paragrafo (5.3.2):  $L' = qF + RD$ ;  $x_W = Fx_F - Dx_D$ ;  $W = F - D$ . Per il piatto di alimentazione  $n = n_F$  si può supporre  $x_{n_F} = x_F$  e ricavare  $y_{n_F+1}$  dalla (5-92). Poiché tale valore è in pseudoequilibrio con  $x_{n_F+1}$  lo si può sostituire nella (A7-23) al posto di  $y_n$  e calcolare  $x_n = x_{n_F+1}$  risolvendo iterativamente l'equazione non lineare (A7-23). Il valore di  $y_{n_F+2}$  si calcola con l'equazione dalla (5-92) ponendo  $x_n = x_{n_F+1}$ . Il calcolo prosegue sino al valore totale (N) del numero di stadi, escludendo la caldaia.

## A7.6 Efficienza degli stadi

Se su uno stadio (piatto)  $n$  non si raggiungono le condizioni di equilibrio definite dalla (A3-2) allora si potranno correggere i valori indicati con  $y_{n,i}$  in tale equazione considerando l'efficienza del piatto detta anche Efficienza di Murphree [ $E_{MV}$ , Eq. (5-204)] e usare i valori così corretti nei calcoli iterativi; a tal fine è utile indicare il termine di equilibrio  $y_{n,i}$  della (A3-2) con  $y_{n,i}^{eq}$ , tale termine è scritto come  $y_n^*$  in analogia alla (5-204). Con tali notazioni si può riscrivere quest'ultima equazione come segue:

$$E_{MV,n} = \frac{y_{n-1,i} - y_{n,i}^{eq}}{y_{n-1,i} - y_{n,i}} \quad (A7 - 15)$$

Da questa equazione deriva :

$$y_{n,i} = y_{n-1,i} - \frac{y_{n-1,i} - y_{n,i}^{eq}}{E_{MV,n}} \quad (A7 - 16)$$

In virtù della (A3-2) segue:

$$y_{n,i} = y_{n-1,i} - \frac{y_{n-1,i} - K_{n,i}^{LV}(T_n, P_n, x_{n,i})x_{n,i}}{E_{MV,n}} \quad (A7 - 17)$$

Noti i valori di  $E_{MV,n}$  [pag. 333 del testo, in prima approssimazione si può usare il valore dell'efficienza globale ovvero di O'Connell (Fig. 5.31)] si può applicare la (A7-17) osservando che per  $n=1$   $y_{i,i} = x_{D,i}$  nel caso di condensazione totale.

### A7.7 Schema a blocchi

I criteri di convergenza per il calcolo iterativo presentato nel seguente schema a blocchi rimangono quelli del paragrafo A3.9 del testo.

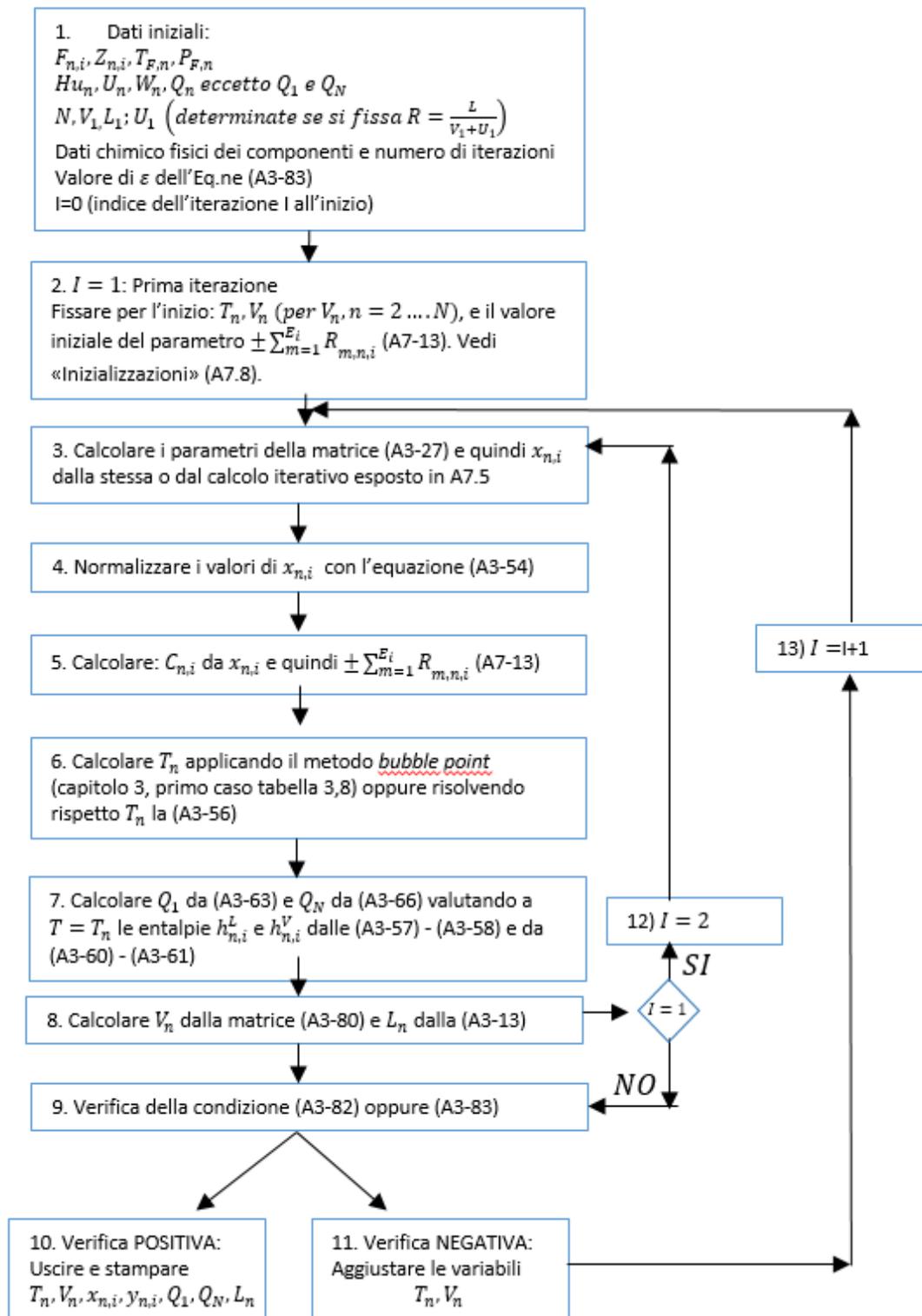


Fig. A7.4: Schema a blocchi per il calcolo iterativo.

Nota al box 10 dello schema a blocchi della figura A7.4

L'aggiustamento delle variabili in un calcolo iterativo, al fine di soddisfare le condizioni di verifica positiva per la funzione obiettivo, è compito specifico delle procedure di ottimizzazione di modelli matematici. Senza volere approfondire un argomento così complesso si può indicare una classica procedura detta della "Discendente più ripida" o "Steepest descent" consistente nel valutare la variazione della funzione obiettivo  $\Phi$ , come per esempio nel primo membro delle equazioni (A-382)

o (A3-83), quando si cambia ogni singolo generico parametro  $K_i$  da ottimizzare in modo “virtuale”, ovvero di una piccola quantità  $\vartheta K_i$ . Il parametro  $K_i$  viene poi variato di una quantità  $\Delta K_i$  in senso opposto al valore del rapporto  $\frac{\vartheta \Phi}{\vartheta K_i}$ , valutato numericamente, ovvero:

$$\Delta K_i = -f_i \left( \frac{\vartheta \Phi}{\vartheta K_i} \right) \quad (A7 - 18)$$

con il parametro  $f_i$  da calibrare a seconda del valore numerico di  $K_i$ .

## A7.8 Inizializzazioni

Le indicazioni riportate al paragrafo 4.3.11 del testo sono del tutto valide anche nel caso della DR, con riferimento ai box 1 e 2 dello schema a blocchi di Fig. A7.4. Rimane da definire il valore iniziale da attribuire al parametro  $\sum R_{m,n,i}$  che compare nel Box 2, con riferimento alle equazioni A7-13 e A7-12, essendo tale parametro legato alla velocità di reazione  $r_{n,i}$  (equazione A7-6).

### a) Reagenti alimentati su piatti diversi

E' utile osservare che negli esempi citati in precedenza al paragrafo 7-2, e in altri in letteratura, le alimentazioni dei reagenti, se in numero superiore a uno, ovvero  $A$  e  $B$  (A7-4), vengono effettuate in piatti separati della colonna. In tal caso è ovvio che all'inizio si può porre  $\sum R_{m,n,i} = 0$ , come già indicato alla fine del paragrafo A7-1. Questa condizione è vera solo all'avvio delle operazioni perché successivamente un piatto della colonna si può considerare come un reattore CSTR a perfetto mescolamento con la differenza, rispetto allo schema classico per tale reattore [Metcalf, 1997, pp. 19-20] avente un solo flusso entrante e uno solo uscente (in genere di liquidi), che in questo caso si ha una pluralità di ingressi e uscite non solo di liquidi, ma anche di flussi di vapore (figura A3.2); ciò porta all'equazione (A7-13).

### b) Un solo reagente o più reagenti alimentati sullo stesso piatto

Il primo caso avviene (tabella A7.1) per reazioni di dimerizzazione, trimerizzazione ecc.; per reagenti diversi alimentati sullo stesso piatto, premiscelati o meno, eventualmente ciascuno con il suo solvente, si suppone che la reazione incominci sul piatto di alimentazione. Si possono presentare due casi a seconda della velocità di reazione.

### c) Più reagenti alimentati in due fasi successive

Si può ipotizzare di alimentare un primo reagente in condizioni di riflusso totale. Il secondo reagente si può alimentare successivamente su un dato piatto quando nella prima fase si è raggiunta una condizione stazionaria in colonna. Questa metodologia richiede un adeguato cambiamento dello schema a blocchi di figura (A7.4).

#### - Reazioni lente

Si può supporre che all'ingresso iniziale (start-up) dei reagenti [ $A$  e  $B$  secondo l'equazione (A7-4)] in colonna, le concentrazioni di questi sul o sui piatti siano  $C_{n,A}^{\circ}, C_{n,B}^{\circ}$  e che la reazione suddetta avvenga solo nel senso indicato dalla freccia verso i prodotti ( $C$  e  $D$ ) con una velocità  $r_{n,A}^{\circ}$  per il piatto  $n$ , alla temperatura  $T_n$ , espressa dalla (A7-5) senza il termine in  $k'_A$ . Se  $A$  è il componente di riferimento ( $r$ ) tutti i valori di  $R_{n,i}$  ( $i \neq r$ ) sono valutati dalla (A7-12) e posti come dati iniziali nel box 2 dello schema a blocchi (A7-4).

- Reazioni veloci

Per tali reazioni può capitare che nel tempo di permanenza ( $\tau_n$ ) del liquido sul piatto  $n$  ( $\tau_n = \frac{P_n}{L'_n}$ ,  $\bar{L}'_n = \frac{\bar{L}'_{n-1} + L'_n}{2}$  con  $L'$  espresso in *volume/tempo*), il sistema (A7-4) raggiunga l'equilibrio con concentrazioni  $(C_{n,i})_{eq}$ ; si ha allora che le moli reagite (suffisso  $R$ ) con  $i=A$  sono:

$$C_{n,A}^R = C_{n,A}^0 - (C_{n,A})_{eq} \quad (A7 - 19)$$

Pertanto la velocità media di reazione all'inizio ( $r_{n,A}^0$ ) è:

$$r_{n,A}^0 = \frac{C_{n,A}^0 - (C_{n,A})_{eq}}{\tau_n} \quad (A7 - 20)$$

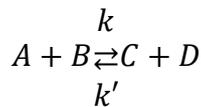
Note:

- 1)  $L'_n$  in unità volumetriche si ottiene da  $L_n$  in unità molari, tramite la relazione:

$$L'_n \left( \frac{\text{volume}}{\text{tempo}} \right) = \frac{L_n \left( \frac{\text{moli}}{\text{tempo}} \right)}{\rho_{M,n} \left( \frac{\text{moli}}{\text{volume}} \right)}$$

dove  $\rho_{M,n}$  è la densità media molare del liquido sul piatto  $n$ .

- 2) Il valore  $C_{A,eq}$  per l'equazione



Ha la seguente espressione [Frost e Pearson, 3rd Ed., 1981]

$$C_{A,eq} = \frac{-[K(C_B^0 - C_A^0) + 2C_A^0] + Q(K - 1)}{2(K - 1)} \quad (A7 - 21)$$

dove  $K = k/k'$  e

$$Q = \left[ \frac{1}{K - 1} \right] \sqrt{K^2(C_B^0 - C_A^0)^2 + 4C_A^0 C_B^0 K} \quad (A7 - 22)$$

- 3) In analogia a quanto indicato in 1) si possono trasformare le frazioni molari  $x_i$ , che si ottengono dalla risoluzione della matrice tridiagonale (A3-27), in concentrazioni molari, da applicare alle equazioni cinetiche (A7-5), (A7-6), tramite la relazione:

$$C_i \left( \frac{\text{moli}}{\text{volume}} \right) = x_i \left( \frac{\text{moli}}{\text{moli tot}} \right) \bar{\rho}_M \left( \text{moli} \frac{\text{tot}}{\text{volume tot}} \right) \quad (A7 - 23)$$

dove  $\bar{\rho}_M = \sum_{i=1}^C x_i \rho_i$ .

### A7.9 Subroutines per lo sviluppo dello schema a blocchi di figura A7.4

- a) Per la risoluzione della matrice (A3-27) (Box 3) e quindi calcolare i valori  $x_{n,i}$  si può ricorrere al programma MATLAB o analoghi.

- b) Per determinare il valore delle temperature sui diversi piatti e la composizione del vapore (Box 5) si rimanda ai paragrafi 3.7 e 3.8 del testo.
- c) Per applicare lo schema di calcolo di Fig. A7-4 ad una specifica cinetica si veda per esempio il lavoro eccellente di Popken et al. (2000) relativo all'esterificazione dell'acido acetico con metanolo, e quello di Song et al. (1998) che considera per la stessa reazione sopra citata anche la dimerizzazione del metanolo a dimetiletere.

---

**NOTA** (Feb. 2025): Grazie al Collega Federico Galli per il suo contributo a questa Appendice

---

## **Bibliografia**

- Barbosa, D., Doherty, M. F., Chem. Eng. Science, a) 43 (9) 529 (1988); b) ibidem 43 (3) 541 (1988)
- Dimian, A. C., Bildea, C. S., Kiss, A. A., Integrated Design and Simulation of Chemical Processes, Elsevier, Amsterdam (2014).
- Frost, A., Pearson, R. G. , Kinetics and Mechanism (3rd Ed.), J. Wiley&Sons, NY (1981).
- Gavezzotti, A., Cinetica Chimica. Editrice Scientifica Guadagni. Milano 1982.
- Grosser, J. M., Doherty, M. F. and Malone, N. F., Ind. Eng. Chem. Res 26 983 (1987).
- Henley, E. J., Seader, J. D., Equilibrium Stage Separation Operation in Chemical Engineering, J Wiley&Sons, NY (1981).
- Luyben, W. L., Yu, Cheng-Ching, Reactive Distillation Design and Control, J. Wiley&Sons, NY (2008).
- Metcalfe, J. S., Chemical Reaction Engineering, Oxford Science Publication, Oxford University Press (1997).
- Siirola, J. J., A.I.Ch.E., Symposium Series, No. 304, 91 (1995), pp. 222-233; Adv. Chem. Eng. 23 (1996) 1062.
- Song, W., Venimadharan, G., Mannine, J. M., Malone, M. F, Doherty, M. F., Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 37, 1917-1928.
- Stichlmair, J. G, Fair, J., Distillation Principles and Practice, Wiley-VCH, NY (1998).
- Sundmacher, K. , Kienle A. (Ed.s), Reactive Distillation Status and Future Directions, Wiley-VCH, NY (2002).
- Suzuki, I., Yagi, H., Komatsu, H. and Hirata, M. J. Chem. Eng. Japan, 4 1 (1971) 26.
- Taylor, R., Kishima, R., Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 5183.
- Wang, J. C., Henke, G. E., Hydrocarbon Processing, 45 (8) (1966) 155.
- Popken, T., Gutze, L. and Gmehling, J., Ind. Eng. Chem. Res., 39 (2000), 2601.
- Ung, S., Doherty, M. F., Chem. Eng. Sci., 50 (1) (1995), 23

## Simboli

Oltre a quelli indicate alle pp. 518-520 del testo, cui si rimanda, si aggiungono i seguenti con qualche ripetizione, osservando che le unità di misura devono essere tra loro coerenti e quelle indicate sono solo un esempio di tale coerenza.

$A, B, C, D$ : specifiche sostanze (Tab. A7.1 e Eq. A7-4)

$A, A'$ : fattori pre-esponenziali (A7-8)

$C$ : componenti totali nelle sommatorie inclusi quelli non reattivi (p.es. solventi)

$C_i$ : concentrazioni delle sostanze  $i$  ( $\frac{kmol}{m^3}$ )

$E_i$ : numero totale di reazioni ed equazioni in cui è coinvolta la sostanza  $i$

$E_a, E'_a$ : energie di attivazione (A7-8) ( $\frac{kJ}{kmol}$ )

$k_i, k'_i$ : costanti cinetiche (A7-8),  $\frac{1}{(kmol/m^3h)}$

$K$ : costante di equilibrio di una reazione (A7-4)

$m_{n,i}$ : numero di moli del componente  $i$  sul piatto  $n$

$\Delta h_n^{ev}$ : entalpia molare media di evaporazione sul piatto  $n$  ( $\frac{kJ}{kmole}$ )

$\Delta h_{n,i}^{ev}$ : entalpia di evaporazione della sostanza  $i$  sul piatto  $n$  ( $\frac{kJ}{kmole}$ )

$\Delta H_{n,i}^R$ : entalpia molare di reazione sul piatto  $n$  ( $\frac{kJ}{kmole}$ )

$\Delta H_n^R$ : entalpia totale di reazione sul piatto  $n$  (A7.3) ( $\frac{kJ}{kmole}$ )

$I$ : indice dell'iterazione (Fig. A7.4)

$Hu_n$ : Hold up del piatto  $n$  ( $m^3$  di liquido o kg di catalizzatore a seconda di come è espresso  $r_{n,i}$ ). In alcuni testi [Sundmaker (2002), Taylor (2000)] questo parametro è indicato con la lettera  $U$ ; si è preferito usare il simbolo indicato per evitare confusione con  $U_n$  che è un flusso.

$K_{n,i}^{LV}$ : costante di equilibrio liquido vapore sul piatto  $n$  per la sostanza  $i$

$N$ : numero degli stadi della colonna

$P_r$ : numero prodotti (A7-6)

$r_{n,i}$ : velocità di reazione per la sostanza  $i$  alla temperatura  $T_n$  del piatto  $n$  (A7-1), (A7-6)  
 $\left[ \frac{kmoli}{h m^3} \text{ o } \frac{kmoli}{h kgcat} \right]$

$R$ : costante universale dei gas  $\left[ 8.314 \frac{kJ}{kmole K} \right]$

$Re$ : numero reagenti (A7-6)

$R_{n,i}$ : ammontare della quantità reagita della sostanza  $i$  sul piatto  $n$  (A7-2) o (A7-12) ( $\frac{kmoli}{h}$ )

$R_n$ : ammontare totale della quantità reagita sul piatto  $n$  (A7-3)  $\left(\frac{\text{kmoli}}{\text{h}}\right)$

$Q_1 \dots Q_n$ : Vedi Testo .p.150 e Figg. (A3-1 , A3-2)

Lettere greche

$\alpha_i$ : volatilità del componente  $i$  rispetto al componente più pesante

$\alpha_n$ : parametro (A3-73) relativo al piatto  $n$ .

$\beta_n$ : parametro (A3-74) relativo al piatto  $n$ .

$\varepsilon_i$ : fattori stechiometrici per le sostanze  $i$  ( $A, B, C, D$ ) (A7-4)

$\nu_i$ : ordini di reazione per le sostanze  $i$  ( $A, B, C, D$ ) (A7-5)

$\rho_{n,i}$ : densità molare della sostanza  $i$  sul piatto  $n$   $\left(\frac{\text{kmole}}{\text{m}^3}\right)$

$\bar{\rho}_n$ : densità media molare sul piatto  $n$

$\gamma_n$ : parametro definito dalle (A3-76) e (A3-75)

$\Phi$ : funzione obiettivo (A3-82) (A3-83)

Apici:

$\bar{\quad}$ : valore medio

$ev$ : evaporazione

$R$ : reazione

$^\circ$ : valori iniziali

$LV$ : liquido-vapore

Pedici:

$eq$ : valore di equilibrio (A7-9)

$a$ : attivazione (A7-8)

$M$ : molare (A7-23 )

$n$ : numero del piatto

$i, j$ : sostanze generiche

Acronimi

**MESH**: Material, Equilibrium, Summation, Heat Balance