Esercitazione di Meccanica dei fluidi con Fondamenti di Ingegneria Chimica

Esercitazione 5 (FIC) - 14 Gennaio 2016 - Integrazione

Reattori ideali isotermi (I)

Reattore Batch a volume costante (densità costante)

1) *<u>Reazione irreversibile del primo ordine</u>*

La reazione $A \rightarrow B$ irreversibile del primo ordine ha una costante cinetica pari a $0.01\ s^{-1}$. Se la concentrazione iniziale di *A* è pari a *2 mol/l*, qual è il tempo richiesto per ottenere una conversione pari al *90%* in un reattore batch a volume costante? Se invece si volesse arrivare a una conversione del *99.9%*, quanto diventerebbe il tempo richiesto?

<u>Soluzione</u>

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza e' data dalla seguente espressione:

$$C_A(t) = C_A^0 \cdot e^{-kt} \tag{1.1}$$

Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

$$X_A(t) = 1 - e^{-kt} \tag{1.2}$$

$$t(X_A) = -\frac{\ln(1 - X_A)}{k} \tag{1.3}$$

In particolare:

- conversione 90%: $t(0.90) = -\dfrac{\ln(1-0.90)}{0.01} = 230\ s$

- conversione 99.9%: $t(0.999) = -\dfrac{\ln(1-0.999)}{0.01} = 690\ s$

Si noti come il risultato e' indipendente dalla concentrazione iniziale della specie A.

2) *Reazione irreversibile del secondo ordine*

La reazione $A \rightarrow B$ avviene secondo una cinetica del secondo ordine, con una costante pari a *0.01 l/mol/s*. La concentrazione iniziale di *A* è pari a *2 mol/l*. Qual è il tempo richiesto per ottenere una conversione del *90%*? Quale per una conversione del *99.9%*?

Soluzione

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza e' data dalla seguente espressione:

$$C_A(t) = \frac{C_A^0}{1 + ktC_A^0} \tag{2.1}$$

Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

$$X_A(t) = \frac{ktC_A^0}{1 + ktC_A^0} \tag{2.2}$$

$$t(X_A) = \frac{X_A}{1 - X_A} \frac{1}{kC_A^0} \tag{2.3}$$

In particolare:

- conversione 90%: $t(0.90) = \frac{0.90}{1-0.90} \frac{1}{0.01 \cdot 2} = 450\ s$

- conversione 99.9%: $t(0.999) = \frac{0.999}{1-0.999} \frac{1}{0.01 \cdot 2} = 49950\ s = 13.87\ h$

Si noti come il risultato e' stavolta dipendente dalla concentrazione iniziale di A.

3) *Reazione irreversibile di ordine n*

Si determini l'espressione della concentrazione di A in funzione del tempo per una reazione irreversibile di ordine *n* (diverso da *1*) in un reattore batch a volume costante:

$$A \xrightarrow{r} products \qquad\qquad r = kC^n$$

Si commentino opportunamente i risultati ottenuti, prestando particolare attenzione al caso in cui *n* < *1*.

Soluzione

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza e' data dalla seguente espressione:

$$C_A(t) = C_A^0\left[1+(n-1)kC_{A,0}^{n-1}\cdot t\right]^{\frac{1}{1-n}} \tag{3.1}$$

Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

$$X_A(t) = 1-\left[1+(n-1)kC_{A,0}^{n-1}\cdot t\right]^{\frac{1}{1-n}} \tag{3.2}$$

$$t(X_A) = \frac{(X_A-1)^{1-n}-1}{(n-1)kC_{A,0}^{n-1}} \tag{3.3}$$

Si presti attenzione al fatto che tale risultato e' valido solo nel caso in cui *n* sia diverso da 1.

4) *Reazione bimolecolare*

Si determini la conversione della specie *A* in funzione del tempo per una reazione bimolecolare in un reattore batch a volume costante:

$$A + B \xrightarrow{r} 3C \qquad\qquad r = kC_A C_B$$

Si assumano uguali le concentrazioni delle specie *A* e *B* nell'istante iniziale e nulla la concentrazione della specie *C*.

Soluzione

Bisogna distinguere due casi diversi. Nel caso in cui le concentrazioni iniziali delle specie A e B siano uguali, il problema diventa analogo a quello proposto nell'esercizio 2 (reazione irreversibile del secondo ordine) e quindi la soluzione diventa:

$$C_A(t) = \frac{C_A^0}{1 + ktC_A^0} \tag{4.1}$$

Nel caso contrario la soluzione e' un po' piu' complessa:

$$C_A(t) = \frac{C_A^0 \cdot e^{k \cdot \Delta C_0 \cdot t}}{C_A^0 \cdot e^{k \cdot \Delta C_0 \cdot t} - C_B^0} \Delta C_0 \tag{4.2}$$

$$\Delta C_0 = C_A^0 - C_B^0 \tag{4.3}$$

Quindi la conversione risulta:

$$X_A(t) = \frac{C_B^0 \left(e^{k \cdot \Delta C_0 \cdot t} - 1 \right)}{C_A^0 \cdot e^{k \cdot \Delta C_0 \cdot t} - C_B^0} \tag{4.4}$$

Il tempo di residenza necessario per raggiungere una assegnata conversione e':

$$t(X_A) = \frac{1}{k\left(C_A^0 - C_B^0\right)} \ln \frac{C_B^0 \left(1 - X_A\right)}{C_B^0 - C_A^0 X_A} \tag{4.5}$$

Le concentrazioni della specie *B* e *C* possono essere convenientemente ottenute in entrambi i casi sfruttando la stechiometria della reazione:

$$C_B = C_B^0 - C_A^0 + C_A \tag{4.6}$$

$$C_C = C_C^0 + 3\left(C_A^0 - C_A\right) \tag{4.7}$$

Osservazioni.

Il problema puo' anche essere riscritto lavorando direttamente sulla conversione della specie A (o in maniera equivalente sulla specie B), che risulta essere governata dalla seguente equazione differenziale:

$$\begin{cases} \dfrac{dX_A}{dt} = k\left(1 - X_A\right)\left(C_B^0 - X_A C_A^0\right) \\ X_A\left(t=0\right) = 0 \end{cases} \tag{4.8}$$

Anche in questo caso bisogna distinguere tra il caso in cui le concentrazioni di A e B siano uguali oppure diverse. La soluzione ovviamente sara' esattamente la stessa rispetto a quella ottenuta lavorando direttamente sulla concentrazione di A.

5) *Reazione reversibile*

Si consideri la seguente reazione reversibile in un reattore batch a volume costante:

$$A \underset{rb}{\overset{rf}{\rightleftarrows}} B \qquad\qquad k_f = 0.5\,\mathrm{min}^{-1}$$

$$r = r_f - r_b = k_f C_A - k_b C_B \qquad\qquad k_b = 0.1\,\mathrm{min}^{-1}$$

Si determini il tempo necessario per ottenere una conversione della specie *A* pari al *50%*, sapendo che all'istante iniziale la concentrazione della specie *A* è pari a *1 mol/l* e quella della specie *B* è nulla.

Soluzione

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza e' data dalla seguente espressione:

$$C_A(t) = \frac{k_b}{k_f + k_b} C_{tot} + \left[C_A^0 - \frac{k_b}{k_f + k_b} C_{tot} \right] \cdot e^{-(k_f + k_b)\cdot t} \tag{5.1}$$

$$C_{tot} = C_A^0 + C_B^0 \tag{5.2}$$

Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

$$X_A(t) = 1 - \frac{k_b}{k_f + k_b} \frac{C_{tot}}{C_A^0} - \left[1 - \frac{k_b}{k_f + k_b} \frac{C_{tot}}{C_A^0} \right] \cdot e^{-(k_f + k_b)\cdot t} \tag{5.3}$$

$$t(X_A) = -\frac{1}{k_f + k_b} \ln \left(\frac{1 - X_A - \dfrac{k_b}{k_f + k_b} \dfrac{C_{tot}}{C_A^0}}{1 - \dfrac{k_b}{k_f + k_b} \dfrac{C_{tot}}{C_A^0}} \right) \tag{5.4}$$

In particolare se la concentrazione iniziale della specie B e' nulla si ottiene:

$$C_A(t) = C_A^0 \left[1 - \frac{k_f}{k_f + k_b} \left(1 - e^{-(k_f + k_b)\cdot t} \right) \right] \tag{5.5}$$

$$X_A(t) = \frac{k_f}{k_f + k_b} \left(1 - e^{-(k_f + k_b)\cdot t} \right) \tag{5.6}$$

$$t\left(X_A\right) = -\frac{1}{k_f + k_b}\ln\left(\frac{1 - X_A - \frac{k_b}{k_f + k_b}}{1 - \frac{k_b}{k_f + k_b}}\right) \tag{5.7}$$

Quindi:

$$t\left(0.50\right) = -\frac{1}{0.5 + 0.1}\ln\left(\frac{1 - 0.50 - \frac{0.1}{0.5 + 0.1}}{1 - \frac{0.1}{0.5 + 0.1}}\right) = 1.52\ \text{min} \tag{5.8}$$

<u>Osservazioni.</u>
Per un tempo infinito si ottiene una composizione paria a quella di equilibrio:

$$X_{A,eq} = X_A\left(\infty\right) = \frac{k_f}{k_f + k_b} \tag{5.9}$$

Reattore Plug Flow a densità costante

6) <u>*Reazione irreversibile del primo ordine*</u>

La seguente reazione irreversibile del primo ordine avviene in un reattore PF a densità costante con una conversione del *90%*:

$$A \xrightarrow{r} B \qquad\qquad r = kC_A \qquad\qquad k = 0.5\,\mathrm{min}^{-1}$$

Quali sono il tempo di residenza, il volume e la lunghezza del reattore in grado di assicurare tale conversione, sapendo che il diametro interno è pari a *2 cm*? Con quale velocità il fluido percorre il reattore?

Si assuma in ingresso una portata molare di *A* puro pari a *4 l/min* con una concentrazione di *A* pari a *2 mol/l*.

<u>*Soluzione*</u>

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza e' data dalla seguente espressione:

$$C_A(t) = C_A^0 \cdot e^{-kt} \qquad (6.1)$$

Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

$$X_A(t) = 1 - e^{-kt} \qquad (6.2)$$

$$t(X_A) = -\frac{\ln(1 - X_A)}{k} \qquad (6.3)$$

Il volume, la lunghezza e la velocita' che caratterizzano il reattore in tali condizioni possono essere ottenuti nel modo seguente:

$$V = Q \cdot t \qquad (6.4)$$

$$L = \frac{V}{S} = \frac{V}{\frac{\pi D^2}{4}} \qquad (6.5)$$

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{\frac{\pi D^2}{4}} \qquad (6.6)$$

In particolare:

- conversione 90%:

$$t\left(0.90\right) = -\frac{\ln\left(1-0.90\right)}{0.5} = 4.60 \text{ min}$$

$$V = Q \cdot t = 4 \cdot 4.61 = 18.4 \ l$$

$$L = \frac{V}{S} = \frac{4V}{\pi D^2} = 58.6 \ m$$

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{4Q}{\pi D^2} = \frac{L}{t} = 21 \ \frac{cm}{s}$$

- conversione 99.9%:

$$t\left(0.999\right) = -\frac{\ln\left(1-0.999\right)}{0.5} = 13.8 \text{ min}$$

$$V = Q \cdot t = 55 \ l$$

$$L = \frac{V}{S} = \frac{4V}{\pi D^2} = 175 \ m$$

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{4Q}{\pi D^2} = \frac{L}{t} = 21 \ \frac{cm}{s}$$

7) *__Reazione irreversibile del secondo ordine__*

Si ripeta l'esercizio 8, supponendo che la cinetica della reazione sia del secondo ordine:

$$A \xrightarrow{r} B \qquad\qquad r = kC_A^2 \qquad\qquad k = 0.5\frac{l}{\min \cdot mol}$$

Si mantengano invariate tutte le altre condizioni.

__*Soluzione*__

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza e' data dalla seguente espressione:

$$C_A(t) = \frac{C_A^0}{1+ktC_A^0} \tag{7.1}$$

Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

$$X_A(t) = \frac{ktC_A^0}{1+ktC_A^0} \tag{7.2}$$

$$t(X_A) = \frac{X_A}{1-X_A}\frac{1}{kC_A^0} \tag{7.3}$$

In particolare:

- conversione 90%:

$$t(0.90) = \frac{0.90}{1-0.90}\frac{1}{0.5 \cdot 2} = 9 \text{ min}$$

$$V = Q \cdot t = 4 \cdot 9 = 32\ l$$

$$L = \frac{V}{S} = \frac{4V}{\pi D^2} = 114\ m$$

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{4Q}{\pi D^2} = \frac{L}{t} = 21\ \frac{cm}{s}$$

- conversione 99.9%:

$$t(0.90) = \frac{0.999}{1-0.999}\frac{1}{0.5 \cdot 2} = 999 \text{ min}$$

$$V = Q \cdot t = 3552\ l$$

$$L = \frac{V}{S} = \frac{4V}{\pi D^2} = 12654\ m$$

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{4Q}{\pi D^2} = \frac{L}{t} = 21 \ \frac{cm}{s}$$

Reattore CSTR a densità costante

8) <u>*Reazione irreversibile del primo ordine*</u>

La reazione *A*→*B* ha una costante cinetica pari a *0.01* s^{-1}. Se la concentrazione in ingresso di *A* è pari a *2 mol/l*, qual è il tempo di residenza richiesto per ottenere una conversione pari al *90%* in un reattore CSTR a densità costante? Se invece si volesse arrivare a una conversione del *99.9%*?

<u>*Soluzione*</u>

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza e' data dalla seguente espressione:

$$C_A(t) = \frac{C_A^0}{1+kt} \tag{8.1}$$

Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

$$X_A(t) = \frac{kt}{1+kt} \tag{8.2}$$

$$t(X_A) = \frac{1}{k}\frac{X_A}{1-X_A} \tag{8.3}$$

In particolare:

- conversione 90%: $t(0.90) = \frac{1}{0.01}\frac{0.90}{1-0.90} = 900\ s$

- conversione 99.9%: $t(0.999) = \frac{1}{0.01}\frac{0.999}{1-0.999} = 99900\ s$

Si noti come il risultato e' indipendente dalla concentrazione iniziale della specie A.

9) <u>*Reazione irreversibile del secondo ordine*</u>

La reazione *A*→*B* avviene secondo una cinetica del secondo ordine, con una costante pari a *0.01 l/mol/s*. La concentrazione iniziale di *A* è pari a *2 mol/l*. Qual è il volume richiesto per ottenere una conversione del *90%*? Quale per una conversione del *99.9%*?

<u>*Soluzione*</u>

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza e' data dalla seguente espressione:

$$C_A(t) = \frac{-1+\sqrt{1+4ktC_A^0}}{2kt} \tag{9.1}$$

Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

$$X_A(t) = 1-\frac{-1+\sqrt{1+4ktC_A^0}}{2kt} \tag{9.2}$$

$$t(X_A) = \frac{1}{kC_A^0}\frac{X_A}{(1-X_A)^2} \tag{9.3}$$

In particolare:

- conversione 90%: $t(0.90) = \frac{1}{0.01\cdot 2}\frac{0.90}{(1-0.90)^2} = 4500\ s$

- conversione 99.9%: $t(0.999) = \frac{1}{0.01\cdot 2}\frac{0.999}{(1-0.999)^2} = 13900\ h$

10) <u>Reazione irreversibile di ordine n</u>

Si determini l'espressione della concentrazione di A in funzione del tempo di residenza per una reazione irreversibile di ordine *n* in un reattore CSTR a densità costante:

$$A \xrightarrow{r} products \qquad\qquad r = kC^n$$

Si commentino opportunamente i risultati ottenuti.

<u>Soluzione</u>

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo e' data dalla soluzione della seguente equazione algebrica di grado n:

$$kt \cdot C_{A,0}^n + C_A - C_{A,0} = 0 \tag{10.1}$$

11) <u>Reazione bimolecolare</u>

Si determini la conversione della specie *A* in funzione del tempo di residenza per una reazione bimolecolare in un reattore CSTR a densità costante:

$$A + B \xrightarrow{r} products \qquad\qquad r = kC_A C_B$$

Si assumano uguali le concentrazioni delle specie *A* e *B* in ingresso e nulla la concentrazione della specie *C*.

<u>Soluzione</u>

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza e' data dalla seguente espressione:

$$C_A(t) = \frac{-(1 + kt \cdot \Delta C_0) \pm \sqrt{(1 + kt \cdot \Delta C_0)^2 + 4kt \cdot C_A^0}}{2kt} \tag{11.1}$$

$$\Delta C_0 = C_B^0 - C_A^0 \tag{11.2}$$

Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

$$X_A(t) = 1 - \frac{-(1 + kt \cdot \Delta C_0) \pm \sqrt{(1 + kt \cdot \Delta C_0)^2 + 4kt \cdot C_A^0}}{2kt \cdot C_A^0} \tag{11.3}$$

$$t(X_A) = \frac{1}{k} \frac{X_A}{1 - X_A} \frac{1}{C_A^0 (1 - X_A) + \Delta C_0} \tag{11.4}$$

12) <u>Reazione reversibile</u>

Si consideri la seguente reazione reversibile in un reattore CSTR a densità costante:

$$A \underset{rb}{\overset{rf}{\rightleftarrows}} B \qquad\qquad k_f = 0.5\,\text{min}^{-1}$$

$$r = r_f - r_b = k_f C_A - k_b C_B \qquad\qquad k_b = 0.1\,\text{min}^{-1}$$

Si determini il tempo necessario per ottenere una conversione della specie *A* pari al *50%*, sapendo che in ingresso la concentrazione della specie *A* è pari a *1 mol/l* e quella della specie *B* è nulla.

<u>Soluzione</u>

La concentrazione della specie *A* uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza e' data dalla seguente espressione:

$$C_A(t) = \frac{C_A^0 + k_b t \cdot C_{tot}^0}{1 + (k_f + k_b)t} \tag{12.1}$$

$$C_{tot}^0 = C_A^0 + C_B^0 \tag{12.2}$$

Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

$$X_A(t) = 1 - \frac{1 + k_b t \dfrac{C_{tot}^0}{C_A^0}}{1 + (k_f + k_b)t} \tag{12.3}$$

$$t(X_A) = C_A^0 \frac{X_A}{k_f C_A^0 (1 - X_A) - k_b \left(C_{tot}^0 - (1 - X_A) C_A^0\right)} \tag{12.4}$$

In particolare:

$$t(0.50) = 1 \cdot \frac{0.50}{0.5 \cdot 1 \cdot (1 - 0.50) - 0.10\left(1 - (1 - 0.50) \cdot 1\right)} = 2.5\,\text{min} \tag{12.5}$$

Reattori in serie

13) <u>Reattori CSTR in serie</u>

La reazione irreversibile del primo ordine A → B viene condotta in n reattori CSTR in serie aventi lo stesso tempo di residenza. Si vuole garantire una conversione globale del 90% per la specie A. Sapendo che $k=0.5\ min^{-1}$, $C_{A,0}=2\ mol/l$ e $Q=4\ l/min$, si determini il volume e il tempo di residenza per ciascun CSTR nei casi *n=1, 2, 3, 4*.

<u>Soluzione</u>

La concentrazione della specie A in uscita dal reattore n-esimo e' data da:

$$C_A = \frac{C_A^0}{\left(1+kt\right)^n} \qquad (13.1)$$

Di conseguenza il tempo di contatto per ciascun reattore in grado di assicurare una assegnata conversione:

$$t = \frac{1}{k}\left(\sqrt[n]{\frac{1}{1-X_A}}-1\right) \qquad (13.2)$$

In particolare:

- n=1: $t = \frac{1}{k}\left(\sqrt[n]{\frac{1}{1-X_A}}-1\right) = 18\,\text{min}$ $\qquad V = Q \cdot t = 72 l$
- n=2: $t = \frac{1}{k}\left(\sqrt[n]{\frac{1}{1-X_A}}-1\right) = 4.32\,\text{min}$ $\qquad V = Q \cdot t = 17.3 l$
- n=3: $t = \frac{1}{k}\left(\sqrt[n]{\frac{1}{1-X_A}}-1\right) = 2.30\,\text{min}$ $\qquad V = Q \cdot t = 9.2 l$
- n=4: $t = \frac{1}{k}\left(\sqrt[n]{\frac{1}{1-X_A}}-1\right) = 1.55\,\text{min}$ $\qquad V = Q \cdot t = 6.3 l$

14) <u>Calcolo del volume di un reattore</u>

Si vuol condurre la reazione irreversibile A → B all'interno di un reattore ideale alimentato con una portata volumetrica del reagente *A* pari a *4 l/min* e concentrazione paria a *2 mol/l* (la specie *B* è assente). La velocità di reazione è data dalla seguente espressione:

$$r = kC_A \qquad k = 0.5\,\mathrm{min}^{-1}$$

Si determini il volume di reattore necessario per ottenere una conversione pari al *95%* del reagente A immaginando di condurre la reazione secondo le seguenti modalità:

a. reattore CSTR;
b. reattore PFR;
c. due reattori CSTR in serie, di pari volume;
d. un reattore CSTR seguito da un reattore PFR, aventi lo stesso volume.

<u>Soluzione</u>

- Per un singolo reattore CSTR:

$$t = \frac{1}{k}\frac{x}{1-x} = 38\,\mathrm{min} \qquad V = Q \cdot t = 152l \tag{14.1}$$

- Per un singolo reattore PFR:

$$t = -\frac{1}{k}\ln(1-x) = 6\,\mathrm{min} \qquad V = Q \cdot t = 24l \tag{14.2}$$

- Per una coppia di reattori CSTR:

$$t = \frac{1}{k}\left(\sqrt{\frac{1}{1-x}} - 1\right) = 6.94\,\mathrm{min} \qquad V = Q \cdot t = 27.8l \tag{14.3}$$

- Per una coppia di reattori CSTR:

$$e^{-kt} = (1-x)(1+kt) \qquad t = 3.84\,\mathrm{min} \qquad V = Q \cdot t = 15.3l \tag{14.4}$$

15) <u>Reattori CSTR e PFR in serie</u>

Si vuol condurre la reazione irreversibile in fase liquida A+B → C all'interno di due reattori CSTR in serie, caratterizzati dallo stesso volume, pari a *2 l*. La velocità di reazione è data dalla seguente espressione:

$$r = kC_B \qquad k = 0.30\,\text{min}^{-1}$$

a. Sapendo che l'alimentazione è costituita da *10 mol/min* del reagente *A* e *1 mol/min* del reagente *B*, con concentrazioni rispettivamente pari a *2 mol/l* e *0.2 mol/l*, si determini la composizione della miscela uscente dal secondo reattore e la conversione della specie *B* a cavallo dei due reattori.
b. Come si modificherebbe la conversione del reagente *B* se i due reattori CSTR venissero sostituiti con due PFR aventi il medesimo volume, mantenendo inalterate tutte le altre condizioni?

<u>Soluzione</u>

La portata volumetrica e il tempo di contatto del reattore sono dati da:

$$Q = \frac{F_A^0 + F_B^0}{C_A^0 + C_B^0} = 5\,\frac{l}{\text{min}} \tag{15.1}$$

$$T = \frac{V}{Q} = 0.40\,\text{min} \tag{15.2}$$

- Caso CSTR:

  La concentrazione in uscita della specie B e' data da:

$$C_B = \frac{C_B^0}{\left(1+kt\right)^2} = 0.160\,\frac{mol}{l} \tag{15.3}$$

  La concentrazione e la conversione in uscita della specie A e' data invece da:

$$C_A = C_A^0 - C_B^0 + C_B = 1.959\,\frac{mol}{l} \tag{15.4}$$

$$X_A = 2.0\% \tag{15.5}$$

- Caso PFR:

  La concentrazione in uscita della specie B e' data da:

$$C_B = C_B^0 \cdot e^{-2kt} = 0.157\frac{mol}{l} \tag{15.6}$$

La concentrazione e la conversione in uscita della specie A e’ data invece da:

$$C_A = C_A^0 - C_B^0 + C_B = 1.957\frac{mol}{l} \tag{15.7}$$

$$X_A = 2.1\% \tag{15.8}$$

16) <u>Rete di reattori (fase liquida)</u>

Il reagente A (la cui portata volumetrica sia Q_A) e' alimentato in un PFR per un tempo di contatto pari a τ_{PFR}. All'interno dell'apparecchiatura avviene la seguente reazione irreversibile del primo ordine A → B $\left(r = k_1 \cdot C_A\right)$. Successivamente la portata uscente dal PFR viene fatta entrare in un reattore a miscelazione perfetta avente un volume pari a V_{CSTR}, all'interno del quale contemporaneamente viene fatta entrare una portata volumetrica Q_C della specie C pura in grado di dar luogo alla seguente reazione del secondo ordine irreversibile: B+C→2D $\left(r = k_2 \cdot C_B C_C\right)$.

Si determini la concentrazione delle specie A, B, C e D all'uscita del secondo reattore e la conversione globale del reagente A.

<u>Soluzione</u>

- Reattore plug flow:

$$\begin{cases} C_A^{(1)} = C_A^0 \cdot e^{-k_1 t_{PFR}} \\ C_B^{(1)} = C_A^0 \cdot \left(1 - e^{-k_1 t_{PFR}}\right) \end{cases} \tag{16.1}$$

- Reattore a miscelazione perfetta:

$$\begin{cases} \dfrac{C_A^{(2)} - C_A^{(1)}}{t_{CSTR}} = -k_1 C_A^{(2)} \\ \dfrac{C_B^{(2)} - C_B^{(1)}}{t_{CSTR}} = k_1 C_A^{(2)} - k_2 C_B^{(2)} C_C^{(2)} \\ \dfrac{C_C^{(2)} - C_C^{(1)}}{t_{CSTR}} = -k_2 C_B^{(2)} C_C^{(2)} \end{cases} \tag{16.2}$$

- Conversione globale della specie A:

$$X_A = 1 - \frac{e^{-k_1 t_{PFR}}}{1 + k_2 t_{CSTR}} \tag{16.3}$$

Reazioni in serie e in parallelo

17) *Reazioni in serie in un reattore batch (plug flow)*

Si vuole produrre la specie *B* attraverso una reazione irreversibile del primo ordine *A* → *B* in fase liquida in un reattore batch (plug flow). Contemporaneamente a questa reazione principale tuttavia avviene una seconda reazione indesiderata (anch'essa del primo ordine irreversibile) *B* → *C*, che porta all'ottenimento della specie *C* a spese del prodotto *B*. Si determini il tempo necessario per ottenere il *90%* di conversione della specie *A* e le corrispondenti concentrazioni di *B* e *C*. Quanto vale la selettività e la resa rispetto a *B* in tali condizioni? Si assuma una concentrazione di A in ingresso pari a *2 mol/l*.

$$A \xrightarrow{r_1} B \xrightarrow{r_2} C$$

$$r_1 = k_1 C_A \qquad\qquad r_2 = k_2 C_B$$

$$k_1 = 0.5\,\text{min}^{-1} \qquad\qquad k_2 = 0.1\,\text{min}^{-1}$$

Quale sarebbe invece il tempo necessario per massimizzare la resa della specie *B*?

Soluzione

Le concentrazioni delle specie A, B e C sono date dalle seguenti espressioni:

$$C_A(t) = C_A^0 e^{-k_1 t} \tag{17.1}$$

$$C_B(t) = C_B^0 e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) C_A^0 \tag{17.2}$$

$$C_C(t) = C_A^0 + C_B^0 + C_C^0 - C_A - C_B \tag{17.3}$$

La resa della specie B e' pari a:

$$Y_B(t) = \frac{C_B - C_B^0}{C_A^0} = \frac{C_B^0}{C_A^0}\left(e^{-k_2 t} - 1\right) + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \tag{17.4}$$

La selettivita' della specie B e' pari a:

$$S_B(t) = \frac{C_B - C_B^0}{C_A^0 - C_A} = \frac{C_B - C_B^0}{X_A C_A^0} = \frac{C_B^0\left(e^{-k_2 t} - 1\right) + \dfrac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) C_A^0}{\left(1 - e^{-k_1 t}\right) C_A^0} \tag{17.5}$$

Il tempo in grado di massimizzare la resa della specie B e' dato da:

$$t_{opt} = \frac{\ln \frac{C_A^0 k_1^2}{k_2\left(C_A^0 k_1 + C_B^0\left(k_1 - k_2\right)\right)}}{k_1 - k_2} \qquad (17.6)$$

18) *<u>Reazioni in serie in un reattore a miscelazione perfetta</u>*

Si ripeta l'esercizio precedente per un reattore a miscelazione perfetta, assumendo che la portata in ingresso del reagente sia pari a *4 l/min*. [Ovviamente non e' necessario determinare più il tempo di permanenza, ma il volume del reattore].

<u>Soluzione</u>

Le concentrazioni delle specie A, B e C sono date dalle seguenti espressioni:

$$C_A(t) = \frac{C_A^0}{1+k_1 t} \tag{18.1}$$

$$C_B(t) = \frac{C_B^0}{1+k_2 t} + \frac{k_1 t}{(1+k_1 t)(1+k_2 t)} C_A^0 \tag{18.2}$$

$$C_C(t) = C_A^0 + C_B^0 + C_C^0 - C_A - C_B \tag{18.3}$$

La resa della specie B e' pari a:

$$Y_B(t) = \frac{C_B - C_B^0}{C_A^0} = \left(\frac{-k_2 t}{1+k_2 t}\right)\frac{C_B^0}{C_A^0} + \frac{k_1 t}{(1+k_1 t)(1+k_2 t)} \tag{18.4}$$

La selettivita' della specie B e' pari a:

$$S_B(t) = \frac{C_B - C_B^0}{C_A^0 - C_A} = \frac{C_B - C_B^0}{X_A C_A^0} = -\frac{k_2 t}{k_1 t}\frac{1+k_1 t}{1+k_2 t}\frac{C_B^0}{C_A^0} + \frac{1}{(1+k_2 t)} \tag{18.5}$$

Il tempo in grado di massimizzare la resa della specie B e' dato da:

$$t_{opt} = \frac{\sqrt{C_A^0\left(C_A^0 k_1 + C_B^0 (k_1 - k_2)\right)} - C_B^0\sqrt{k_2}}{\left(C_A^0 + C_B^0\right) k_1 \sqrt{k_2}} \tag{18.6}$$

19) *<u>Reazioni in parallelo in un reattore batch (plug flow)</u>*

Si vuole produrre la specie B attraverso una reazione irreversibile del primo ordine $A \rightarrow B$ in fase liquida in un reattore batch (plug flow). Contemporaneamente a questa reazione principale tuttavia avviene una seconda reazione indesiderata (anch'essa del primo ordine irreversibile) $A \rightarrow C$, che porta al consumo del reagente *A* e alla sua trasformazione nel prodotto *C*. Si determini il tempo necessario per ottenere il *90%* di conversione della specie *A* e le corrispondenti concentrazioni di *B* e *C*. Quanto vale la selettività e la resa rispetto a *B* in tali condizioni? Si assuma una concentrazione di *A* in ingresso pari a *2 mol/l*.

$$A \xrightarrow{r_1} B \qquad r_1 = k_1 C_A \qquad k_1 = 0.5\,\text{min}^{-1}$$

$$A \xrightarrow{r_2} C \qquad r_2 = k_2 C_A \qquad k_2 = 0.1\,\text{min}^{-1}$$

Quale sarebbe invece il tempo necessario per massimizzare la resa della specie *B*? Quale il tempo necessario per massimizzare la selettività della specie *B*?

Si confrontino i risultati con quelli ottenuti nell'esercizio 1, per reazioni in serie.

<u>Soluzione</u>

Le concentrazioni delle specie A, B e C sono date dalle seguenti espressioni:

$$C_A(t) = C_A^0 \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \tag{18.7}$$

$$C_B(t) = C_B^0 + \frac{k_1}{k_1+k_2}\left[1-e^{-(k_1+k_2)t}\right]C_A^0 \tag{18.8}$$

$$C_C(t) = C_C^0 + \frac{k_2}{k_1+k_2}\left[1-e^{-(k_1+k_2)t}\right]C_A^0 \tag{18.9}$$

La selettivita' della specie B e' pari a:

$$S_B(t) = \frac{C_B - C_B^0}{C_A^0 - C_A} = \frac{C_B - C_B^0}{X_A C_A^0} = \frac{\frac{k_1}{k_1+k_2}\left[1-e^{-(k_1+k_2)t}\right]}{\left(1-e^{-(k_1+k_2)t}\right)} = \frac{k_1}{k_1+k_2} \tag{18.10}$$

La resa della specie B e' pari a:

$$Y_B(t) = \frac{C_B - C_B^0}{C_A^0} = \frac{k_1}{k_1+k_2}\left[1-e^{-(k_1+k_2)t}\right] \tag{18.11}$$

La selettivita’ e’ indipendente dal tempo di contatto e dunque e’ costante e non ha un massimo. Anche la resa non ha un massimo, se non per un tempo infinito.

20) <u>Reazioni in parallelo in un reattore a miscelazione perfetta</u>

Si ripeta l'esercizio precedente per un reattore a miscelazione perfetta, assumendo che la portata in ingresso del reagente sia pari a *4 l/min*. Si confrontino i risultati con quelli ottenuti nell'esercizio 2 per reazioni in serie. [Ovviamente non e' necessario determinare più il tempo di permanenza, ma il volume del reattore].

<u>Soluzione</u>

Le concentrazioni delle specie A, B e C sono date dalle seguenti espressioni:

$$C_A(t) = \frac{C_A^0}{1+(k_1+k_2)t} \tag{19.1}$$

$$C_B(t) = C_B^0 + \frac{k_1 t}{1+(k_1+k_2)t} C_A^0 \tag{19.2}$$

$$C_C(t) = C_C^0 + \frac{k_2 t}{1+(k_1+k_2)t} C_A^0 \tag{19.3}$$

La selettivita' della specie B e' pari a:

$$S_B(t) = \frac{C_B - C_B^0}{C_A^0 - C_A} = \frac{C_B - C_B^0}{X_A C_A^0} = \frac{k_1}{k_1+k_2} \tag{19.4}$$

La resa della specie B e' pari a:

$$Y_B(t) = \frac{C_B - C_B^0}{C_A^0} = \frac{k_1 t}{1+(k_1+k_2)t} \tag{19.5}$$

La selettivita' e' indipendente dal tempo di contatto e dunque e' costante e non ha un massimo (si noti che e' la stessa del reattore PF). Anche la resa non ha un massimo, se non per un tempo infinito.