

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) Reazione irreversibile del primo ordine

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?

Soluzione

La concentrazione della specie A uscente dal reattore in funzione del tempo di residenza t è data dalla seguente espressione:

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

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

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

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

In particolare:

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

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

Si noti come il risultato è 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:

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

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

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

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

In particolare:

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

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

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:



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:

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

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

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

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

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:



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:

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

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

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

$$\Delta C_0 = C_A^0 - C_B^0 \qquad (4.3)$$

Quindi la conversione risulta:

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

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

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

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

$$C_B = C_B^0 - C_A^0 + C_A \quad (4.6)$$

$$C_C = C_C^0 + 3(C_A^0 - C_A) \quad (4.7)$$

Osservazioni.

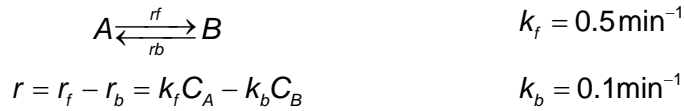
Il problema puo' anche essere riscritto lavorando direttamente sulla conversione della specie A (o in maniera equivalente sulla specie B), che risulta essere governata dalla seguente equazione differenziale:

$$\begin{cases} \frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A)(C_B^0 - X_A C_A^0) \\ X_A(t=0) = 0 \end{cases} \quad (4.8)$$

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:



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:

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

$$C_{tot} = C_A^0 + C_B^0 \quad (5.2)$$

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

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

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

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

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

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

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

Quindi:

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

Osservazioni.

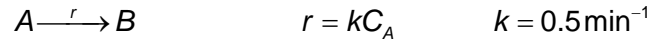
Per un tempo infinito si ottiene una composizione paria a quella di equilibrio:

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

Reattore Plug Flow a densità costante

6) Reazione irreversibile del primo ordine

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



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.

Soluzione

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

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

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

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

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

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

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

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

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

In particolare:

- conversione 90%: $t(0.90) = -\frac{\ln(1-0.90)}{0.5} = 4.60 \text{ min}$

$$V = Q \cdot t = 4 \cdot 4.61 = 18.4 \text{ l}$$

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

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

- conversione 99.9%: $t(0.999) = -\frac{\ln(1-0.999)}{0.5} = 13.8 \text{ min}$

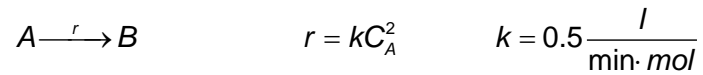
$$V = Q \cdot t = 55 \text{ l}$$

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

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

7) Reazione irreversibile del secondo ordine

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



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:

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

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

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

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

In particolare:

- conversione 90%: $t(0.90) = \frac{0.90}{1 - 0.90} \frac{1}{0.5 \cdot 2} = 9 \text{ min}$

$$V = Q \cdot t = 4 \cdot 9 = 32 \text{ l}$$

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

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

- conversione 99.9%: $t(0.90) = \frac{0.999}{1 - 0.999} \frac{1}{0.5 \cdot 2} = 999 \text{ min}$

$$V = Q \cdot t = 3552 \text{ l}$$

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

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

Reattore CSTR a densità costante

8) Reazione irreversibile del primo ordine

La reazione $A \rightarrow B$ 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%?

Soluzione

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

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

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

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

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

In particolare:

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

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

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

9) 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 volume 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:

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

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

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

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

In particolare:

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

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

10) Reazione irreversibile di ordine n

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:



Si commentino opportunamente i risultati ottenuti.

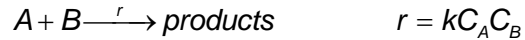
Soluzione

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

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

11) Reazione bimolecolare

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



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

Soluzione

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

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

$$\Delta C_0 = C_B^0 - C_A^0 \quad (11.2)$$

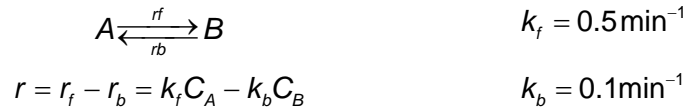
Di conseguenza il tempo necessario per assicurare una assegnata conversione X_A e' dato da:

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

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

12) Reazione reversibile

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



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.

Soluzione

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

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

$$C_{tot}^0 = C_A^0 + C_B^0 \quad (12.2)$$

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

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

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

In particolare:

$$t(0.50) = 1 \cdot \frac{0.50}{0.5 \cdot 1 \cdot (1 - 0.50) - 0.10(1 - (1 - 0.50) \cdot 1)} = 2.5 \text{ min} \quad (12.5)$$

Reattori in serie

13) Reattori CSTR in serie

La reazione irreversibile del primo ordine $A \rightarrow B$ 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 $k=0.5 \text{ min}^{-1}$, $C_{A,0}=2 \text{ mol/l}$ e $Q=4 \text{ l/min}$, si determini il volume e il tempo di residenza per ciascun CSTR nei casi $n=1, 2, 3, 4$.

Soluzione

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

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

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

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

In particolare:

- $n=1$: $t = \frac{1}{k} \left(\sqrt{\frac{1}{1-X_A}} - 1 \right) = 18 \text{ min}$ $V = Q \cdot t = 72 \text{ l}$

- $n=2$: $t = \frac{1}{k} \left(\sqrt[2]{\frac{1}{1-X_A}} - 1 \right) = 4.32 \text{ min}$ $V = Q \cdot t = 17.3 \text{ l}$

- $n=3$: $t = \frac{1}{k} \left(\sqrt[3]{\frac{1}{1-X_A}} - 1 \right) = 2.30 \text{ min}$ $V = Q \cdot t = 9.2 \text{ l}$

- $n=4$: $t = \frac{1}{k} \left(\sqrt[4]{\frac{1}{1-X_A}} - 1 \right) = 1.55 \text{ min}$ $V = Q \cdot t = 6.3 \text{ l}$

14) Calcolo del volume di un reattore

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

$$r = kC_A \quad k = 0.5 \text{ min}^{-1}$$

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:

- reattore CSTR;
- reattore PFR;
- due reattori CSTR in serie, di pari volume;
- un reattore CSTR seguito da un reattore PFR, aventi lo stesso volume.

Soluzione

- Per un singolo reattore CSTR:

$$t = \frac{1}{k} \frac{x}{1-x} = 38 \text{ min} \quad V = Q \cdot t = 152 \text{ l} \quad (14.1)$$

- Per un singolo reattore PFR:

$$t = -\frac{1}{k} \ln(1-x) = 6 \text{ min} \quad V = Q \cdot t = 24 \text{ l} \quad (14.2)$$

- Per una coppia di reattori CSTR:

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

- Per una coppia di reattori CSTR:

$$e^{-kt} = (1-x)(1+kt) \quad t = 3.84 \text{ min} \quad V = Q \cdot t = 15.3 \text{ l} \quad (14.4)$$

15) Reattori CSTR e PFR in serie

Si vuol condurre la reazione irreversibile in fase liquida $A+B \rightarrow C$ 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:

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

- 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.
- 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?

Soluzione

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

$$Q = \frac{F_A^0 + F_B^0}{C_A^0 + C_B^0} = 5 \frac{l}{\text{min}} \quad (15.1)$$

$$T = \frac{V}{Q} = 0.40 \text{ min} \quad (15.2)$$

- Caso CSTR:

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

$$C_B = \frac{C_B^0}{(1 + kt)^2} = 0.160 \frac{\text{mol}}{l} \quad (15.3)$$

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

$$C_A = C_A^0 - C_B^0 + C_B = 1.959 \frac{\text{mol}}{l} \quad (15.4)$$

$$X_A = 2.0\% \quad (15.5)$$

- Caso PFR:

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

$$C_B = C_B^0 \cdot e^{-2kt} = 0.157 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (15.6)$$

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

$$C_A = C_A^0 - C_B^0 + C_B = 1.957 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (15.7)$$

$$X_A = 2.1\% \quad (15.8)$$

16) Rete di reattori (fase liquida)

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 $A \rightarrow B$ ($r = k_1 \cdot C_A$). 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: $B+C \rightarrow 2D$ ($r = k_2 \cdot C_B C_C$).

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

Soluzione

- Reattore plug flow:

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

- Reattore a miscelazione perfetta:

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

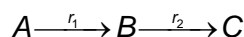
- Conversione globale della specie A:

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

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 $A \rightarrow B$ 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) $B \rightarrow C$, 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 .



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

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

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:

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

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

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

La resa della specie B e' pari a:

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

La selettività della specie B e' pari a:

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

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

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

18) Reazioni in serie in un reattore a miscelazione perfetta

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].

Soluzione

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

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

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

$$C_C(t) = C_A^0 + C_B^0 + C_C^0 - C_A - C_B \quad (18.3)$$

La resa della specie B e' pari a:

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

La selettività della specie B e' pari a:

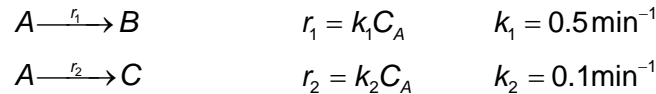
$$S_B(t) = \frac{C_B - C_B^0}{C_A^0 - C_A} = \frac{C_B - C_B^0}{X_A C_A^0} = -\frac{k_2 t}{k_1 t} \frac{1 + k_1 t}{1 + k_2 t} \frac{C_B^0}{C_A^0} + \frac{1}{(1 + k_2 t)} \quad (18.5)$$

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

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

19) Reazioni in parallelo in un reattore batch (plug flow)

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.



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.

Soluzione

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

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

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

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

La selettività della specie B è pari a:

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

La resa della specie B è pari a:

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

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

20) Reazioni in parallelo in un reattore a miscelazione perfetta

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].

Soluzione

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

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

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

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

La selettività della specie B e' pari a:

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

La resa della specie B e' pari a:

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

La selettività 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.