

Esercizi risolti sui reattori ideali

(gli ultimi quesiti di ogni sezione sono relativi alle prove di esame a distanza)

Esercizi sul reattore Batch

B1) In un reattore batch avviene la reazione $A+B \rightarrow C$ irreversibile con cinetica elementare del secondo ordine complessivo (primo ordine in A e primo ordine in B). La costante cinetica della reazione è pari a $k = (NC/10) \text{ lt}/(\text{moli s})$, dove NC è il numero di lettere che compone il vostro cognome. Inizialmente i due reagenti sono presenti in concentrazione stechiometrica $c_A^0 = c_B^0 = c^0 = NN \text{ moli/lt}$, dove NN è il numero di lettere che compone il vostro nome. Si calcoli il tempo necessario ad ottenere una conversione del 91%.

Soluzione

Bilanci di materia su A e B:

$$-kc_A c_B = \frac{dc_A}{dt} \quad (1)$$

$$-kc_A c_B = \frac{dc_B}{dt}$$

Vista la stechiometria della reazione, oppure, dividendo membro a membro le (1):

$$\frac{dc_A}{dc_B} = 1 \quad (2)$$

si ha:

$$c_A(t) = c_B(t) \quad (3)$$

e quindi si può usare solo una delle (1):

$$-kc_A^2 = \frac{dc_A}{dt} \quad (4)$$

da integrare con la condizione al contorno:

$$c_A = c^0 \text{ per } t = 0 \quad (5)$$

L'integrazione fornisce:

$$-kt + C = -\frac{1}{c_A} \quad (6)$$

Applicando la condizione iniziale si ha infine:

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c^0} = kt \quad (7)$$

Da ciò si può ricavare il tempo di reazione come:

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c^0} \right) = \frac{x}{1-x} \frac{1}{kc^0} \quad (8)$$

Passando ai numeri, il mio nome è Nino Grizzuti, quindi, $NN=4$ e $NC=8$. Con questi numeri si ha:

$$k = 0.8 \frac{\text{lt}}{\text{moli} \cdot \text{s}}$$

$$c^0 = 4 \frac{\text{moli}}{\text{lt}}$$

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c^0} \right) = \frac{x}{1-x} \frac{1}{kc^0} = \frac{0.91}{1-0.91} \frac{1}{0.8 \cdot 4} = 3.16 \text{ s} = 0.053 \text{ min}$$

B2) La reazione chimica $A \rightarrow B$ di ordine zero avviene in un reattore batch che contiene al tempo zero il solo reagente A alla concentrazione c_0 . Si ricavi l'espressione per il tempo, t_{fin} , al quale il reagente A risulta completamente esaurito

Soluzione

Il bilancio di materia in transitorio sulla specie chimica A nel batch, tenuto conto dell'ordine della reazione, si scrive:

$$\frac{dc}{dt} = -k \quad (9)$$

con la condizione iniziale:

$$t = 0 \quad c = c_0 \quad (10)$$

Integrando la (9) si ottiene:

$$c = -kt + C \quad (11)$$

La costante di integrazione si ricava imponendo la condizione (10):

$$C = c_0 \quad (12)$$

Quindi l'andamento della concentrazione di A nel tempo è dato da:

$$c = c_0 - kt \quad (13)$$

Il tempo richiesto è quello per il quale $c=0$. Inserendo questa condizione nella (13) si ha infine:

$$t_{fin} = \frac{c_0}{k} \quad (14)$$

B3) Un reattore batch viene caricato con il reagente A alla concentrazione iniziale $c_A^0 = 1.3 \text{ mol/l}$. Nel batch avvengono due reazioni irreversibili: la prima, $2A \rightarrow B$, è caratterizzata da cinetica del secondo ordine ($r_A = -k_1 c_A^2$) con $k_1 = 0.6 \text{ min}^{-1}(\text{mol/l})^{-1}$. La seconda, $B \rightarrow C$, è caratterizzata da cinetica di ordine zero ($r_B = -k_2$) con $k_2 = 0.1 \text{ min}^{-1}(\text{mol/l})$. Si determini la concentrazione della specie B 3 minuti dopo l'inizio del processo.

Soluzione

E' possibile scrivere tre bilanci di materia indipendenti, uno per ciascuna delle specie chimiche presenti. In realtà per la risoluzione del problema bastano quelli su A e B :

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A^2 \quad (15)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 c_A^2}{2} - k_2$$

Moltiplicando la seconda delle (15) per 2 e sommando membro a membro si ottiene:

$$\frac{d(c_A + 2c_B)}{dt} = -2k_2 \quad (16)$$

La (16) può essere immediatamente integrata nell'incognita $(c_A + c_B)$ con la condizione iniziale:

$$c_A + 2c_B = c_A^0 \quad \text{per } t = 0 \quad (17)$$

Si ottiene:

$$c_A + 2c_B = c_A^0 - 2k_2 t \quad (18)$$

e anche:

$$c_B = \frac{c_A^0}{2} - \frac{c_A}{2} - k_2 t \quad (19)$$

L'espressione per la concentrazione di B può essere ottenuta a questo punto ricavando l'andamento temporale della concentrazione di A. A tal fine basta integrare la prima delle (15), utilizzando questa volta la condizione iniziale:

$$c_A = c_A^0 \quad \text{per } t = 0 \quad (20)$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^0} = k_1 t \quad (21)$$

o anche:

$$c_A = \frac{c_A^0}{c_A^0 k_1 t + 1} \quad (22)$$

Sostituendo la (22) nella (19) si ottiene infine:

$$c_B = \frac{c_A^0}{2} - \frac{c_A^0}{2(c_A^0 k_1 t + 1)} - k_2 t = \frac{c_A^0}{2} \left(1 - \frac{1}{c_A^0 k_1 t + 1} \right) - k_2 t \quad (23)$$

Passando ai numeri si ottiene, dopo 3 minuti:

$$c_B = \frac{c_A^0}{2} \left(1 - \frac{1}{c_A^0 k_1 t + 1} \right) - k_2 t = \frac{1.3}{2} \left(1 - \frac{1}{1.3 \cdot 0.6 \cdot 3 + 1} \right) - 0.1 \cdot 3 = 0.155 \text{ mol/l} \quad (24)$$

B4) In un bio-reattore batch avviene la reazione enzimatica nella quale la proteina A viene decomposta in prodotti più semplici con l'ausilio di un enzima che funge da catalizzatore. Questo tipo di reazioni è spesso ben descritto dalla cinetica di Michaelis-Mentel, che esprime la

velocità di reazione come: $r_A = \frac{k_1 c_A}{k_2 + c_A}$ con k_1 e k_2 costanti. Il bio-reattore viene riempito al

tempo zero con una soluzione acquosa contenente la proteina A alla concentrazione $c_A^0 = 1.5$ mol/L. Dopo un tempo $t_1 = 25$ min viene prelevato un campione della miscela reagente e viene misurata una concentrazione $c_A^1 = 0.7$ mol/L. Analogo prelievo al tempo $t_2 = 50$ min fornisce una concentrazione di A $c_A^2 = 0.3$ mol/L. Sulla base dei dati a disposizione si determinino le costanti k_1 (in min^{-1}) e k_2 (in mol/L).

Soluzione

Il bilancio di materia in transitorio per la specie chimica A nel batch viene scritto come:

$$-\frac{k_1 c_A}{k_2 + c_A} = \frac{dc_A}{dt} \quad (1)$$

La (1) può essere integrata con la condizione iniziale:

$$t = 0 \rightarrow c_A = c_A^0 \quad (2)$$

L'integrazione, per variabili separabili, fornisce:

$$\frac{k_2}{k_1} \ln c_A + \frac{c_A}{k_1} = -t + C \quad (3)$$

La costante di integrazione, applicando la (2), vale:

$$C = \frac{k_2}{k_1} \ln c_A^0 + \frac{c_A^0}{k_1} \quad (4)$$

per cui la soluzione della (1) può essere scritta come:

$$\frac{k_2}{k_1} \ln \frac{c_A}{c_A^0} + \frac{c_A - c_A^0}{k_1} = -t \quad (5)$$

Applichiamo ora alla (5) le informazioni riguardanti la misura delle concentrazioni ai tempi t_1 e t_2 . Si ha:

$$\begin{aligned} \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{c_A^1}{c_A^0} + \frac{c_A^1 - c_A^0}{k_1} &= -t_1 \\ \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{c_A^2}{c_A^0} + \frac{c_A^2 - c_A^0}{k_1} &= -t_2 \end{aligned} \quad (6)$$

o anche:

$$\begin{aligned} k_2 \ln \frac{c_A^1}{c_A^0} + t_1 k_1 &= (c_A^0 - c_A^1) \\ k_2 \ln \frac{c_A^2}{c_A^0} + t_2 k_1 &= (c_A^0 - c_A^2) \end{aligned} \quad (7)$$

Le (7) sono un sistema di due equazioni algebriche di primo grado nelle due incognite k_1 e k_2 . Risolvendolo, e sostituendo i valori numerici, si ottiene:

$$\begin{aligned} k_1 &= 0.175 \text{ min}^{-1} \\ k_2 &= 4.70 \text{ mol/L} \end{aligned} \quad (8)$$

B5) In un reattore batch avviene la reazione $A+B \rightarrow C$ irreversibile, caratterizzata da cinetica elementare con costante cinetica $k=0.1 \text{ (moli/L)}^{-1}(\text{min})^{-1}$. Inizialmente A e B vengono introdotti nel batch con le concentrazioni $c_A^0=1 \text{ mole/L}$ e $c_B^0=3 \text{ mole/L}$. Si determini:

- il tempo di reazione $t_{1/2}$ (in minuti) al quale metà della specie chimica A è scomparsa.
- la concentrazione di B, $c_{B,\infty}$, a tempi molto lunghi ($t \rightarrow \infty$)

Soluzione

La soluzione per tempi lunghi è immediata. Infatti, sulla base della stechiometria della reazione, quando a tempi lunghi tutto A (1 mole) sarà stato consumato, altrettanto sarà accaduto a B. Ciò corrisponde ad un consumo di 1 mole di B, per cui a tempi lunghi la sua concentrazione è pari a $(3-1)=2 \text{ mole/L}$.

Per conoscere la concentrazione a tempi intermedi è necessario scrivere le equazioni di bilancio di materia per A e B:

$$\begin{aligned} -k c_A c_B &= \frac{dc_A}{dt} \\ -k c_A c_B &= \frac{dc_B}{dt} \end{aligned} \quad (9)$$

Sottraendo membro a membro le (9):

$$\frac{d(c_A - c_B)}{dt} = 0 \quad (10)$$

La (10), integrata, fornisce:

$$c_A - c_B = \text{costante} = c_A^0 - c_B^0 \quad (11)$$

Dalla (11) si ricava:

$$c_A = (c_A^0 - c_B^0) + c_B \quad (12)$$

che, inserita nella seconda delle (9), porta all'equazione:

$$-k[(c_A^0 - c_B^0) + c_B]c_B = \frac{dc_B}{dt} \quad (13)$$

La (13) viene facilmente integrata separando prima di tutto le variabili:

$$-kdt = \frac{dc_B}{(c_A^0 - c_B^0)c_B + c_B^2} = \frac{1}{(c_A^0 - c_B^0)} \left[\frac{1}{c_B} - \frac{1}{(c_A^0 - c_B^0) + c_B} \right] \quad (14)$$

dove si sono utilizzate le regole della decomposizione in fratti semplici. Dalla integrazione della (14) si ottiene:

$$-kt = \frac{1}{(c_A^0 - c_B^0)} \ln \left\{ \frac{c_B c_A^0}{c_B^0 [(c_A^0 - c_B^0) + c_B]} \right\} \quad (15)$$

Nel ricavare la (15) è stata anche utilizzata la condizione iniziale.

Passando ai numeri, dalla (12) si ricava che quando c_A è dimezzata, cioè $c_A = 0.5 \text{ mol/L}$, si ha:

$$c_B = c_A - (c_A^0 - c_B^0) = 0.5 + 2 = 2.5 \text{ mol/L} \quad (16)$$

da cui:

$$t_{\text{reaz}} = -\frac{1}{k} \frac{1}{(c_A^0 - c_B^0)} \ln \left\{ \frac{c_B c_A^0}{c_B^0 [(c_A^0 - c_B^0) + c_B]} \right\} =$$

$$-\frac{1}{0.1} \frac{1}{(-2)} \ln \left\{ \frac{2.5 \cdot 1}{3 \cdot [-2 + 2.5]} \right\} = 2.55 \text{ min} \quad (17)$$

B6) L'antibiotico A viene prodotto a partire dal suo precursore P secondo la reazione $P + \text{Cat} \rightarrow A + \text{Cat}$ dove Cat è un catalizzatore che non si consuma durante la reazione chimica. La reazione ha una cinetica elementare del primo ordine nella concentrazione del solo precursore P con costante cinetica $k_{PA} = 0.03 \text{ min}^{-1}$. Il precursore P può a sua volta essere ottenuto dalla specie chimica S secondo la reazione $S \rightarrow P$ con cinetica di ordine zero e costante cinetica

$k_{SP}=0.18 \text{ moli L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. La reazione di produzione di P, tuttavia, è inibita dalla presenza del catalizzatore per la reazione di produzione di antibiotico, per cui si sviluppa il seguente schema di processo: un reattore batch viene alimentato inizialmente solo con S ($c_S^0=0.5 \text{ moli/L}$) e viene così avviata la reazione $S \rightarrow P$. Nell'istante in cui questa giunge a conversione totale viene iniettato il catalizzatore nel reattore in modo da far partire la reazione di sintesi dell'antibiotico. Volendo ottenere una conversione totale del 94 per cento di antibiotico, si calcoli il tempo complessivo di reazione (comprendente entrambi gli stadi) t_{tot} , in minuti.

Soluzione

Per risolvere il problema vanno risolti i due bilanci di materia in transitorio per le due reazioni, che avvengono in serie. Per la prima si ha:

$$\frac{dc_S}{dt} = -k_{SP} \quad (18)$$

che integrata fornisce

$$c_S = c_S^0 - k_{SP}t \quad (19)$$

Questa reazione viene condotta fino alla totale scomparsa del reagente, cioè fino a quando $c_S=0$, e quindi per un tempo t_1 pari a:

$$t_1 = \frac{c_S^0}{k_{SP}} = \frac{0.5}{0.18} = 2.78 \text{ min} \quad (20)$$

A tale istante di tempo la concentrazione di P è proprio pari a quella iniziale di S, e l'immissione del catalizzatore fa partire la seconda reazione. Questa volta il bilancio di materia è:

$$\frac{dc_P}{dt} = -k_{PA}c_P \quad (21)$$

con soluzione:

$$\ln \frac{c_P}{c_P^0} = -k_{PA}t \quad (22)$$

La (22), che inizia al tempo t_1 , procede fino a quando la conversione di antibiotico non abbia raggiunto il 94% o, che è lo stesso, quando la concentrazione di P è diminuita fino al 4% del suo valore iniziale. Ciò determina il tempo t_2 della seconda reazione:

$$t_2 = -\frac{\ln \frac{c_P}{c_P^0}}{k_{PA}} = -\frac{\ln 0.06}{0.03} = 93.8 \text{ min} \quad (23)$$

Il tempo complessivo del processo sarà quindi dato da:

$$t_{tot} = t_1 + t_2 = 96.6 \text{ min} \quad (24)$$

B7) In un bio-reattore batch avviene la reazione enzimatica nella quale la proteina A viene decomposta in prodotti più semplici con l'ausilio di un enzima che funge da catalizzatore. Questo tipo di reazioni è spesso ben descritto dalla cinetica di Michaelis-Mentel, che esprime la

velocità di reazione come: $r_A = \frac{k_1 c_A}{k_2 + c_A}$ con k_1 e k_2 costanti. Il bio-reattore viene riempito al

tempo zero con una soluzione acquosa contenente la proteina A alla concentrazione $c_A^0 = 1.5$ moli/L. Dopo un tempo $t_1 = 25$ min viene prelevato un campione della miscela reagente e viene misurata una concentrazione $c_A^1 = 0.7$ moli/L. Analogo prelievo al tempo $t_2 = 50$ min fornisce una concentrazione di A $c_A^2 = 0.3$ moli/L. Sulla base dei dati a disposizione si determinino le costanti k_1 (in min^{-1}) e k_2 (in moli/L).

Soluzione

Il bilancio di materia in transitorio per la specie chimica A nel batch viene scritto come:

$$-\frac{k_1 c_A}{k_2 + c_A} = \frac{dc_A}{dt} \quad (1)$$

La (1) può essere integrata con la condizione iniziale:

$$t = 0 \rightarrow c_A = c_A^0 \quad (2)$$

L'integrazione, per variabili separabili, fornisce:

$$\frac{k_2}{k_1} \ln c_A + \frac{c_A}{k_1} = -t + C \quad (3)$$

La costante di integrazione, applicando la (2), vale:

$$C = \frac{k_2}{k_1} \ln c_A^0 + \frac{c_A^0}{k_1} \quad (4)$$

per cui la soluzione della (1) può essere scritta come:

$$\frac{k_2}{k_1} \ln \frac{c_A}{c_A^0} + \frac{c_A - c_A^0}{k_1} = -t \quad (5)$$

Applichiamo ora alla (5) le informazioni riguardanti la misura delle concentrazioni ai tempi t_1 e t_2 . Si ha:

$$\frac{k_2}{k_1} \ln \frac{c_A^1}{c_A^0} + \frac{c_A^1 - c_A^0}{k_1} = -t_1 \quad (6)$$

$$\frac{k_2}{k_1} \ln \frac{c_A^2}{c_A^0} + \frac{c_A^2 - c_A^0}{k_1} = -t_2$$

o anche:

$$k_2 \ln \frac{c_A^1}{c_A^0} + t_1 k_1 = (c_A^0 - c_A^1) \quad (7)$$

$$k_2 \ln \frac{c_A^2}{c_A^0} + t_2 k_1 = (c_A^0 - c_A^2)$$

Le (7) sono un sistema di due equazioni algebriche di primo grado nelle due incognite k_1 e k_2 . Risolvendolo, e sostituendo i valori numerici, si ottiene:

$$\begin{aligned}k_1 &= 0.176 \text{ min}^{-1} \\k_2 &= 4.71 \text{ mol/L}\end{aligned}\quad (8)$$

B8) In un bioreattore batch viene prodotto il farmaco F attraverso una reazione enzimatica in cui il reagente S si trasforma in F con l'ausilio dell'enzima E che funge da catalizzatore. Lo schema di reazione è $S+E \rightarrow F+E$ con cinetica elementare irreversibile del primo ordine in S e del primo ordine in E e costante cinetica $k_1=1.2 \text{ L mol}^{-1} \text{ hr}^{-1}$. A causa delle condizioni artificiali del reattore, tuttavia, l'enzima subisce una degradazione trasformandosi nel tempo nella sua forma denaturata D (e quindi inattiva) secondo la reazione $E \rightarrow D$, anch'essa caratterizzata da cinetica elementare irreversibile con costante cinetica $k_2=0.15 \text{ hr}^{-1}$.

Se al tempo $t=0$ il batch viene alimentato, oltre che con il reagente, con una concentrazione di enzima pari a $c_E^0=0.1 \text{ mol/L}$, si calcoli:

- il massimo grado di conversione per il reagente, x_{\max} , che si può raggiungere nel batch;
- il tempo, $t_{1/2}$ (in ore) necessario perchè si raggiunga un grado di conversione pari alla metà di quello massimo.

Soluzione

Nel batch avvengono due reazioni in parallelo: quella di conversione del reagente nel farmaco, nella quale l'enzima non si consuma, e quella di degradazione dell'enzima, che quindi scompare progressivamente dal reattore. I bilanci di materia su S e su E sono:

$$\begin{aligned}-k_1 c_S c_E &= \frac{dc_S}{dt} \\-k_2 c_E &= \frac{dc_E}{dt}\end{aligned}\quad (9)$$

che vanno risolte applicando le condizioni iniziali:

$$t=0 \rightarrow c_S = c_S^0, \quad c_E = c_E^0 \quad (10)$$

La seconda delle (9) viene immediatamente risolta fornendo:

$$c_E = c_E^0 \exp(-k_2 t) \quad (11)$$

La (11), inserita nella prima delle (9), determina una equazione differenziale nella sola incognita c_S :

$$-k_1 c_E^0 \exp(-k_2 t) c_S = \frac{dc_S}{dt} \quad (12)$$

Separando le variabili si ha:

$$-k_1 c_E^0 \exp(-k_2 t) dt = \frac{dc_S}{c_S} \quad (13)$$

e integrando:

$$\ln(c_s) = \frac{k_1}{k_2} c_E^0 \exp(-k_2 t) + C' \quad (14)$$

dove C' è una costante di integrazione. Facendo l'esponenziale membro a membro della (14) si ottiene:

$$\begin{aligned} c_s &= \exp\left[\frac{k_1}{k_2} c_E^0 \exp(-k_2 t) + C'\right] = \exp(C') \cdot \exp\left[\frac{k_1}{k_2} c_E^0 \exp(-k_2 t)\right] = \\ &= C \exp\left[\frac{k_1}{k_2} c_E^0 \exp(-k_2 t)\right] \end{aligned} \quad (15)$$

La costante C nella (15) viene ottenuta applicando la prima delle (10):

$$C = \frac{c_s^0}{\exp\left(\frac{k_1}{k_2} c_E^0\right)} \quad (16)$$

per cui, in definitiva, l'andamento temporale della concentrazione di reagente è dato da:

$$\begin{aligned} c_s(t) &= \frac{c_s^0}{\exp\left(\frac{k_1}{k_2} c_E^0\right)} \exp\left[\frac{k_1}{k_2} c_E^0 \exp(-k_2 t)\right] = \\ &= c_s^0 \exp\left\{\frac{k_1}{k_2} c_E^0 [\exp(-k_2 t) - 1]\right\} \end{aligned} \quad (17)$$

Dalla (17) è possibile ricavare il massimo grado di conversione per il reagente. Infatti, nel limite di tempi molto lunghi si ha:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c_s(t) = \frac{c_s^0}{\exp\left(\frac{k_1}{k_2} c_E^0\right)} \quad (18)$$

da cui si ricava il grado di avanzamento massimo:

$$x_{\max} = 1 - \frac{\frac{c_s^0}{\exp\left(\frac{k_1}{k_2} c_E^0\right)}}{c_s^0} = \frac{\exp\left(\frac{k_1}{k_2} c_E^0\right) - 1}{\exp\left(\frac{k_1}{k_2} c_E^0\right)} \quad (19)$$

Seguendo il percorso inverso, facendo il logaritmo della (17) si ottiene:

$$\ln\left(\frac{c_S}{c_S^0}\right) = \frac{k_1}{k_2} c_E^0 [\exp(-k_2 t) - 1] \quad (20)$$

Un secondo passaggio ai logaritmi fornisce infine:

$$t = -\frac{1}{k_2} \ln\left[\frac{k_2}{k_1 c_E^0} \ln\left(\frac{c_S}{c_S^0}\right) + 1\right] = -\frac{1}{k_2} \ln\left[\frac{k_2}{k_1 c_E^0} \ln(1-x) + 1\right] \quad (21)$$

Passando ai numeri, per il massimo grado di conversione si ha:

$$x_{\max} = \frac{\exp\left(\frac{k_1}{k_2} c_E^0\right) - 1}{\exp\left(\frac{k_1}{k_2} c_E^0\right)} = \frac{\exp\left(\frac{1.2}{0.15} \cdot 0.1\right) - 1}{\exp\left(\frac{1.2}{0.15} \cdot 0.1\right)} = 0.551 \quad (22)$$

Il tempo necessario per avere un grado di conversione pari a metà di quello massimo, cioè $x=0.275$, è ottenuto come:

$$t = -\frac{1}{k_2} \ln\left[\frac{k_2}{k_1 c_E^0} \ln(1-x) + 1\right] = -\frac{1}{0.15} \ln\left[\frac{0.15}{1.2 \cdot 0.1} \ln(1-0.275) + 1\right] = 3.43 \text{ hr} \quad (23)$$

B9) In un reattore batch avvengono le seguenti reazioni in parallelo: $A+B \rightarrow C$ (reazione 1) e $A+B \rightarrow D$ (reazione 2), entrambe caratterizzate da una cinetica del secondo ordine elementare con costanti cinetiche $k_1 = k_2 = k = 2 \text{ L}/(\text{mole hr})$. A e B sono presenti inizialmente in concentrazioni equimolari con $c_A^0 = c_B^0 = 2 \text{ mol/L}$.

Si determini:

- l'espressione analitica dell'evoluzione della concentrazione dei reagenti nel tempo
- il valore della concentrazione dei prodotti $c_C(t^*)$ e $c_D(t^*)$, in mol/L, al tempo di reazione $t^* = 30 \text{ min}$

Soluzione

Le equazioni di bilancio di materia per tutte le specie chimiche presenti nel batch sono:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -k_1 c_A c_B - k_2 c_A c_B = -2k c_A c_B \\ \frac{dc_B}{dt} &= -2k c_A c_B \\ \frac{dc_C}{dt} &= k c_A c_B \\ \frac{dc_D}{dt} &= k c_A c_B \end{aligned} \quad (24)$$

Sottraendo membro a membro le prime due delle (100) si ha:

$$\frac{d(c_A - c_B)}{dt} = 0 \quad (25)$$

da cui

$$c_A - c_B = C_1 = c_A^0 - c_B^0 = 0 \quad (26)$$

cioè, vista la equimolarità iniziale e la stessa cinetica di reazione, le concentrazioni di A e B rimangono sempre uguali. Ciò significa che il bilancio di materia su A (come anche quello su B) può essere scritto nella forma:

$$\frac{dc_A}{dt} = -2c_A^2 \quad (27)$$

L'integrazione, con l'applicazione della condizione iniziale, fornisce:

$$c_A(t) = c_B(t) = \frac{1}{2kt + \frac{1}{c_A^0}} = \frac{c_A^0}{2c_A^0 kt + 1} \quad (28)$$

In maniera analoga, sottraendo membro a membro le due ultime (100) otteniamo:

$$\frac{d(c_C - c_D)}{dt} = 0 \quad (29)$$

da cui

$$c_C - c_D = C_2 = 0 \quad (30)$$

cioè, anche le concentrazioni di C e D sono sempre uguali. Infine, si può anche scrivere:

$$\frac{d(c_A + 2c_C)}{dt} = 0 \quad (31)$$

che fornisce:

$$c_A + 2c_C = c_A^0 \quad (32)$$

o anche:

$$c_C(t) = c_D(t) = \frac{c_A^0 - c_A}{2} = \frac{c_A^0}{2} \left(1 - \frac{1}{2c_A^0 kt + 1} \right) \quad (33)$$

Passando ai numeri, dalla (33) otteniamo infine:

$$c_C(t) = c_D(t) = \frac{c_A^0}{2} \left(1 - \frac{1}{2c_A^0 kt + 1} \right) = 1 \left(1 - \frac{1}{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 0.5 + 1} \right) = 0.8 \text{ mol/L} \quad (34)$$

B10) In un reattore batch, di volume $V=20\text{L}$, avvengono le seguenti reazioni irreversibili: $A \rightarrow 2P$ (reazione 1) e $P \rightarrow 2D$ (reazione 2), entrambe caratterizzate da una cinetica del primo ordine elementare con costanti cinetiche $k_1=0.3\text{min}^{-1}$ $k_2=0.08\text{min}^{-1}$. Al tempo zero il reattore viene caricato con la sola specie A, alla concentrazione $c_A^0 = 1.3 \text{ mol/L}$.

Si determini:

- l'istante di tempo t_{\max} (in minuti) al quale la specie chimica P raggiunge la sua massima concentrazione.
- il numero di moli n_D del prodotto D presenti nel reattore al tempo t_{\max} precedentemente calcolato.

Soluzione

Che durante il corso della reazione la concentrazione di P passi per un massimo è comprensibile da un punto di vista fisico considerando che le due reazioni sono in serie e che all'inizio è presente solo il componente A. A tempi relativamente brevi, infatti, P, inizialmente assente, si

forma dalla reazione 1 con una velocità (vedi i valori delle costanti cinetiche) maggiore di quanto scompare a causa della reazione 2. A tempi lunghi, invece, l'irreversibilità delle due reazioni fa sì che tutto A si consumi, tutto P si consumi e quindi rimanga nel batch solo il prodotto finale D. Per questi motivi la funzione $c_P(t)$ deve per forza passare per un massimo. Per risolvere il problema scriviamo le equazioni di bilancio per tutte le specie chimiche coinvolte. Considerando la stechiometria della reazione si ha: Le equazioni di bilancio di materia per tutte le specie chimiche presenti nel batch sono:

$$\begin{aligned}\frac{dc_A}{dt} &= -k_1 c_A \\ \frac{dc_P}{dt} &= 2k_1 c_A - k_2 c_P \\ \frac{dc_D}{dt} &= 2k_2 c_P\end{aligned}\quad (35)$$

Il sistema delle (100) va risolto con le seguenti condizioni iniziali:

$$t = 0 \rightarrow c_A = c_A^0, c_P = c_D = 0 \quad (36)$$

Il sistema può essere risolto facilmente notando che la prima delle (100) è indipendente dalle altre due. La sua integrazione fornisce immediatamente:

$$c_A = c_A^0 \exp(-k_1 t) \quad (37)$$

Introducendo la (37) nella seconda delle (100) abbiamo:

$$\frac{dc_P}{dt} = 2k_1 c_A^0 \exp(-k_1 t) - k_2 c_P \quad (38)$$

La (38) viene risolta con metodi standard. L'integrale generale della omogenea associata:

$$\frac{dc_P}{dt} + k_2 c_P = 0 \quad (39)$$

è:

$$c_{P,H} = C_1 \exp(-k_2 t) \quad (40)$$

con C_1 costante di integrazione. L'integrale particolare della completa deve avere la forma esponenziale del termine noto: $c_{P,C} = C_2 \exp(-k_1 t)$, dove la costante C_2 si ricava sostituendo tale forma nella equazione completa (38). La sostituzione fornisce:

$$-C_2 k_1 \exp(-k_1 t) = 2k_1 c_A^0 \exp(-k_1 t) - k_2 C_2 \exp(-k_1 t) \quad (41)$$

Dalla (41) si ricava la C_2 come:

$$C_2 = \frac{2k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} \quad (42)$$

La soluzione della (38) è dunque:

$$c_P = C_1 \exp(-k_2 t) + \frac{2k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) \quad (43)$$

La costante di integrazione C_1 , infine, viene determinata utilizzando la corrispondente condizione iniziale. Si ottiene così:

$$c_P = \frac{2k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (44)$$

Una volta ottenuta la funzione $c_P(t)$, l'andamento della concentrazione della specie D in funzione del tempo si ricava risolvendo l'ultima delle (100):

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{4k_1k_2c_A^0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1t) - \exp(-k_2t)] \quad (45)$$

L'integrazione della (45) fornisce:

$$c_D = \frac{4k_1k_2c_A^0}{k_2 - k_1} \left\{ \frac{1}{k_1} [1 - \exp(-k_1t)] - \frac{1}{k_2} [1 - \exp(-k_2t)] \right\} \quad (46)$$

Una volta ricavati i profili temporali di concentrazione di tutte le specie chimiche coinvolte possiamo rispondere alle domande del problema. Per ricavare il massimo di P deriviamo la (44) e poniamola uguale a zero:

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{2k_1c_A^0}{k_2 - k_1} [-k_1 \exp(-k_1t) + k_2 \exp(-k_2t)] = 0 \quad (47)$$

Dalla (47) si ricava:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\exp(-k_1t_{\max})}{\exp(-k_2t_{\max})} = \exp[(k_2 - k_1)t_{\max}] \quad (48)$$

da cui:

$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1} \quad (49)$$

Una volta ricavato t_{\max} dalla (49) la concentrazione di D a t_{\max} è immediatamente fornita dalla (46). Il numero di moli di D si ottiene banalmente moltiplicando tale concentrazione per il volume del reattore.

Passando ai numeri si ha, dalla (49):

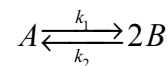
$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln\left(\frac{0.08}{0.3}\right)}{0.08 - 0.3} = 6.01 \text{ min} \quad (50)$$

e dalla (46):

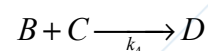
$$c_D = \frac{4k_1k_2c_A^0}{k_2 - k_1} \left\{ \frac{1}{k_1} [1 - \exp(-k_1t)] - \frac{1}{k_2} [1 - \exp(-k_2t)] \right\} =$$

$$\frac{4 \cdot 0.3 \cdot 0.08 \cdot 1.3}{0.08 - 0.3} \left\{ \frac{1}{0.3} [1 - \exp(-0.3 \cdot 6.01)] - \frac{1}{0.08} [1 - \exp(-0.08 \cdot 6.01)] \right\} = 1.13 \text{ moli/L} \quad (51)$$

$$n_D = Vc_D = 20 \cdot 1.13 = 22.6 \text{ moli}$$



B11) In un reattore batch avvengono le seguenti reazioni chimiche: $2A \xrightarrow{k_3} C$. La prima



reazione è reversibile, le altre due irreversibili e tutte caratterizzate da cinetica elementare con costanti cinetiche come indicato nello schema di reazioni. Se al tempo $t=0$ il batch viene alimentato con il solo reagente A alla concentrazione iniziale c_A^0 , si scrivano i bilanci di materia relativi a tutte le specie chimiche e si completino con le corrette condizioni iniziali

Soluzione

Il batch è per definizione un sistema in transitorio senza ingressi né uscite. Per ogni specie chimica, quindi, l'equazione di bilancio esprime il concetto che in ogni istante di tempo la generazione è pari all'accumulo. Tenendo conto della stechiometria della reazione e dell'ordine delle equazioni cinetiche i quattro bilanci si scrivono come:

$$\begin{aligned} -k_1 c_A - k_3 c_A^2 + \frac{1}{2} k_2 c_B^2 &= \frac{dc_A}{dt} \\ 2k_1 c_A - k_2 c_B^2 - k_4 c_B c_C &= \frac{dc_B}{dt} \\ \frac{1}{2} k_3 c_A^2 - k_4 c_B c_C &= \frac{dc_C}{dt} \\ k_4 c_B c_C &= \frac{dc_D}{dt} \end{aligned} \quad (52)$$

Per quanto indicato nel testo le condizioni iniziali sono:

$$t = 0 \rightarrow c_A = c_A^0, \quad c_B = c_C = c_D = 0 \quad (53)$$

B12) In un reattore batch avvengono le due reazioni chimiche $A \rightarrow 2B + C$ e $B \rightarrow D$ caratterizzate da cinetiche elementari irreversibili. In particolare la prima ha una costante cinetica $k_1 = 0.3 \text{ min}^{-1}$ e la seconda una costante cinetica $k_2 = 0.14 \text{ min}^{-1}$. Il batch viene caricato inizialmente con fluido contenente solo A alla concentrazione $c_A^0 = 1 \text{ mole/L}$.

- 1) si scrivano le equazioni di bilancio per le quattro specie chimiche coinvolte nelle reazioni, corredandole delle appropriate condizioni iniziali
 - 2) si calcoli la concentrazione delle specie chimiche C e B (in moli/L), $c_{A,2}$ e $c_{B,2}$, dopo un tempo pari a 2 minuti dall'inizio del processo.
 - 3) (bonus) determinare le concentrazioni delle quattro specie chimiche a tempi molto lunghi, cioè quando tutte le reazioni chimiche si sono esaurite
- N.B. Il bonus si applica solo se si è risposto correttamente alle domande 1) e 2)

Soluzione

1) Le equazioni di bilancio per ciascuna specie chimica sono, tenendo anche in conto la stechiometria delle reazioni:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -k_1 c_A \\ \frac{dc_B}{dt} &= 2k_1 c_A - k_2 c_B \\ \frac{dc_C}{dt} &= k_1 c_A \\ \frac{dc_D}{dt} &= k_2 c_B \end{aligned} \quad (54)$$

alle quali vanno associate le condizioni iniziali:

$$t = 0 \rightarrow c_A = c_A^0, \quad c_B = c_C = c_D = 0 \quad (55)$$

2) La prima delle (54) viene immediatamente integrata con la prima condizione iniziale per fornire:

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (56)$$

che, per $t = 2 \text{ min}$, fornisce:

$$c_{A,2} = c_A^0 e^{-k_1 t} = 1 \cdot e^{-0.3 \cdot 2} = 0.549 \text{ mol/L} \quad (57)$$

Per ricavare l'andamento temporale della concentrazione di B dobbiamo dunque integrare la:

$$\frac{dc_B}{dt} = 2k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} - k_2 c_B \quad (58)$$

dove al posto della c_A è stata sostituita la (56). Ricerchiamo prima l'integrale generale della omogenea associata:

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_2 c_B \quad (59)$$

che è dato da:

$$c_B = A_1 e^{-k_2 t} \quad (60)$$

dove A_1 è una costante di integrazione. L'integrale dell'equazione completa è invece della forma:

$$c_B = A_2 e^{-k_1 t} \quad (61)$$

dove A_2 una seconda costante. Sostituendo la (61) nella (58) si ottiene:

$$-A_2 k_1 e^{-k_1 t} = 2k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} - A_2 k_2 e^{-k_1 t} \quad (62)$$

da cui si ricava:

$$A_2 = \frac{2k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} \quad (63)$$

L'integrale complessivo, somma di quello generale dell'omogenea associata e di quello della completa, è dunque dato da:

$$c_B = A_1 e^{-k_2 t} + \frac{2k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \quad (64)$$

La costante A_1 , infine, si ricava imponendo la condizione iniziale di concentrazione di B nulla al tempo zero, ottenendo finalmente:

$$A_1 = -\frac{2k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} \quad (65)$$

$$c_B = \frac{2k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Possiamo quindi finalmente calcolare la concentrazione di B a $t=2$ min:

$$c_{B,2} = \frac{2k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = \frac{2 \cdot 0.3 \cdot 1}{0.14 - 0.3} (e^{-0.3 \cdot 2} - e^{-0.14 \cdot 2}) = 0.776 \text{ mol/L} \quad (66)$$

3) (bonus) per $t \rightarrow \infty$ le reazioni chimiche, irreversibili, ci dicono che:

- A si consuma completamente, quindi a tempi lunghi c_A va a zero;
- per ogni mole di A consumata se ne produce una di C, che a sua volta non reagisce ulteriormente. Quindi a tempi lunghi c_C va a $c_A^0 = 1 \text{ mole/L}$;
- A si produce a partire da B, ma questo a sua volta si trasforma in D, quindi anche la sua concentrazione va a zero a tempi lunghi;
- D si produce da B e non scompare. Siccome per ogni mole di A scomparsa se ne producono due di B e per ogni mole di B se ne produce una di D, la concentrazione di D a tempi lunghi sarà pari al doppio di quella iniziale di A, cioè $2 c_A^0 = 2 \text{ mole/L}$

B13) In un reattore batch avvengono le seguenti reazioni elementari irreversibili:

- 1) $A \rightarrow B + C$
- 2) $2B \rightarrow D$
- 3) $A + C \rightarrow 2D$

caratterizzate dalle costanti cinetiche k_1 , k_2 , k_3 , rispettivamente. Il batch viene inizialmente alimentato con la sola specie chimica A alla concentrazione c_A^0 .

Si scrivano le equazioni di bilancio che descrivono l'andamento temporale delle concentrazioni di tutte le specie chimiche, corredandole delle opportune condizioni iniziali.

Soluzione

Vanno scritte quattro equazioni di bilancio, una per ciascuna specie chimica. Tenendo conto della stechiometria delle reazioni si ha:

$$\begin{aligned}
 -k_1 c_A - k_3 c_A c_C &= \frac{dc_A}{dt} \\
 k_1 c_A - k_2 c_B^2 &= \frac{dc_B}{dt} \\
 k_1 c_A - k_3 c_A c_C &= \frac{dc_C}{dt} \\
 \frac{1}{2} k_2 c_B^2 + 2k_3 c_A c_C &= \frac{dc_D}{dt}
 \end{aligned} \tag{67}$$

con le condizioni iniziali:

$$t = 0 \rightarrow c_A = c_A^0; \quad c_B = c_C = c_D = 0 \tag{68}$$

Quesiti a distanza reattori batch (in parentesi il tempo consentito all'esame)

(4 min) In un batch, contenente un volume V di una soluzione acquosa di A con molarità iniziale c_0 , avviene la reazione chimica $2A \rightarrow B$ con cinetica del secondo ordine e costante cinetica k_2 . Il tempo caratteristico della reazione è:

- a. k_2/c_0
- b. $1/(k_2 c_0)$
- c. $1/k_2$
- d. V/k_2

Essendo le dimensioni di una velocità r_A di reazione pari a $r_A [=] M/(L^3 \cdot T)$, la costante cinetica k_2 di una reazione del secondo ordine è dimensionalmente $k_2 [=] L^3/(M \cdot T)$. Quindi l'unica combinazione dei parametri del problema V, c_0, k_2 che ha le dimensioni di un tempo è $1/(k_2 c_0)$. La risposta giusta è quindi la b

Esercizi sul PFR omogeneo

P1) Un PFR di diametro $D=20\text{cm}$ e lunghezza $L=1\text{m}$ viene alimentato da una portata $Q=20\text{ l/min}$ contenente il reagente A . Nel PFR avviene la reazione $A \rightarrow B$ con cinetica irreversibile del primo ordine e costante cinetica $k=2.3\text{ min}^{-1}$. Si calcoli il volume V_{CSTR} di un CSTR che, alimentato con la stessa portata, garantisca la stessa conversione del PFR.

Soluzione

In un PFR il grado di conversione per una reazione del I ordine è esprimibile come:

$$x = 1 - \exp(-k\tau_{PFR}) \quad (69)$$

Al contrario, il tempo di riempimento di un CSTR, sempre per una reazione del I ordine, vale:

$$\tau_{CSTR} = \frac{1}{k} \frac{x}{1-x} \quad (70)$$

Il problema si risolve allora facilmente in quanto, essendo noti tutti i parametri del PFR dalla (1) è possibile ricavare il grado di conversione. Inserendo quest'ultimo nella (2) si può ricavare il tempo di riempimento del CSTR e quindi, nota la portata, il suo volume.

Passando ai numeri si ha:

$$V_{PFR} = \pi \frac{D^2}{4} L = \pi \frac{2^2}{4} 10 = 31.4 l \quad (71)$$

$$\tau_{PFR} = \frac{V_{PFR}}{Q} = \frac{31.4}{20} = 1.57 \text{ min}$$

Dalla (1) si ricava quindi il grado di conversione:

$$x = 1 - \exp(-k\tau_{PFR}) = 1 - \exp(-2.3 \cdot 1.57) = 0.973 \quad (72)$$

Dalla (2) e dalla definizione di tempo di riempimento del CSTR si ha infine:

$$\tau_{CSTR} = \frac{1}{k} \frac{x}{1-x} = \frac{1}{2.3} \frac{0.973}{1-0.973} = 15.7 \text{ min} \quad (73)$$

$$V_{CSTR} = \tau_{CSTR} \cdot Q = 15.7 \cdot 20 = 314 l$$

P2) Sia data una reazione chimica di ordine zero, in cui cioè il reagente scompare con una velocità di reazione $r_A = -k$. Per fare avvenire la reazione si hanno a disposizione un CSTR e un PFR da collegabili in serie e una corrente di portata Q contenente il reagente alla concentrazione c_A^0 . I due reattori sono caratterizzati dallo stesso tempo caratteristico (di permanenza o di riempimento) pari a τ . Si dimostri che la conversione è in questo caso indipendente dall'ordine in cui si susseguono i due reattori collegati in serie.

Soluzione

Supponiamo di sistemare il CSTR come primo reattore. L'equazione di bilancio di materia per il CSTR con reazione di ordine zero è data da:

$$Qc_A^0 - Qc'_A - kV = 0 \quad (74)$$

da cui la concentrazione di A all'uscita dal CSTR è data da:

$$c'_A = c_A^0 - k\tau \quad (75)$$

Se il PFR è collegato a valle del CSTR, l'equazione di bilancio di materia è:

$$v \frac{dc_A}{dx} + k = 0 \quad (76)$$

In questo caso la (76) va risolta con la condizione iniziale $x=0$ $c_A = c'_A$. La soluzione per la concentrazione di uscita, se il PFR ha lunghezza L , è data da:

$$c_{A,out} = c'_A - k\tau = c_A^0 - 2k\tau \quad (77)$$

Ovviamente lo stesso risultato si otterrebbe ponendo prima il PFR e poi il CSTR.

P3) Ad un PFR di diametro $D=10\text{cm}$ viene alimentata una portata volumetrica di fluido $Q=3\text{L/min}$ contenente il reagente A alla concentrazione $c_A^0=2\text{moli/L}$. Nel reattore avviene la reazione $A\rightarrow B$ caratterizzata da una cinetica irreversibile non elementare la cui velocità di reazione è esprimibile come $r_A = -kc_A^{\frac{3}{2}}$, con $k=0.3 \text{ (L/mole)}^{1/2}/\text{min}$. Assumendo condizioni stazionarie, si calcoli la lunghezza L del reattore che determina una concentrazione in uscita pari alla metà di quella in ingresso.

Soluzione

Il bilancio per la specie chimica A sul PFR è:

$$v \frac{dc_A}{dz} + k(c_A)^{\frac{3}{2}} = 0 \quad (78)$$

dove v è la velocità media del fluido nel PFR (rapporto tra portata e sezione) e z è la coordinata assiale del reattore. La (78) va risolta con la condizione al contorno:

$$c_A = c_A^0 \quad \text{per} \quad z = 0 \quad (79)$$

L'integrazione della (78) può avvenire per variabili separabili:

$$dc_A (c_A)^{-\frac{3}{2}} = -\frac{k}{v} dz \quad (80)$$

da cui, integrando:

$$-\frac{1}{2}(c_A)^{-\frac{1}{2}} = -\frac{k}{v}z + C \quad (81)$$

Infine, applicando la (79) si ottiene:

$$C = -\frac{1}{2}(c_A^0)^{-\frac{1}{2}} \quad (82)$$

e infine:

$$-\frac{1}{2}(c_A)^{-\frac{1}{2}} = -\frac{k}{v}z - \frac{1}{2}(c_A^0)^{-\frac{1}{2}} \quad (83)$$

La lunghezza del reattore può essere allora calcolata imponendo la condizione:

$$c_A = \frac{c_A^0}{2} \quad (84)$$

che fornisce, dopo alcune manipolazioni algebriche:

$$L = \frac{v}{k} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2}{c_A^0} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{c_A^0} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{2Q}{\pi D^2 k} \left(\frac{1}{c_A^0} \right)^{\frac{1}{2}} (\sqrt{2} - 1) \quad (85)$$

Nell'ultima eguaglianza della (85) si è riscritta la velocità in termini di portata e diametro. Passando ai numeri (misurando le lunghezze in decimetri) si ha:

$$L = \frac{2Q}{\pi D^2 k} \left(\frac{1}{c_A^0} \right)^{\frac{1}{2}} (\sqrt{2} - 1) = \frac{2 \cdot 3}{\pi \cdot 0.1^2 \cdot 0.3} \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (\sqrt{2} - 1) = 186 \text{ dm} = 18.6 \text{ m} \quad (86)$$

P4) In un PFR di lunghezza $L=80\text{cm}$ e diametro $D=15\text{cm}$ avviene la reazione chimica $2A\rightarrow B$ con cinetica irreversibile del secondo ordine, caratterizzata da una costante cinetica $k=0.8 \text{ cm}^3/(\text{mole min})$. La concentrazione di A nella corrente in ingresso vale $c_A^0=0.35 \text{ moli/cm}^3$.

Si calcoli la portata volumetrica Q di fluido (in cm^3/min) che garantisce in condizioni stazionarie un grado di conversione di A pari a $x=0.77$

Soluzione

Il bilancio di materia differenziale sulla specie chimica A nel PFR si scrive come:

$$Qc_A|_z - Qc_A|_{z+dz} - kSdzc_A^2 = 0 \quad (2.87)$$

Dividendo per Adz e portando al limite per dz che tende a zero la (2.87) diventa:

$$\frac{dc_A}{dz} + \frac{k}{v}c_A^2 = 0 \quad (2.88)$$

dove $v=Q/S$ (S è la sezione del condotto) è la velocità del fluido nel PFR. La (2.88) va integrata con la condizione al contorno:

$$z = 0 \rightarrow c_A = c_A^0 \quad (2.89)$$

L'integrale generale della (2.88) è:

$$-\frac{1}{c_A} = -\frac{k}{v}z + C \quad (2.90)$$

e applicando la condizione (2.89) si ottiene:

$$\frac{1}{c_A} = \frac{k}{v}z + \frac{1}{c_A^0} \quad (2.91)$$

In particolare, per $z=L$, la concentrazione di A in uscita è espressa come:

$$\frac{1}{c_{A,L}} = \frac{k}{v}L + \frac{1}{c_A^0} \quad (2.92)$$

La (2.91) può essere riscritta in termini di grado di avanzamento della reazione:

$$x = \frac{c_A^0 - c_{A,L}}{c_A^0} \quad (2.93)$$

nel seguente modo:

$$x = 1 - \frac{1}{1 + \frac{kc_A^0}{v}L} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{kc_A^0}{Q}SL} = 1 - \frac{1}{1 + kc_A^0 \frac{V}{Q}} \quad (2.94)$$

dove nell'ultima eguaglianza V è il volume del reattore. Dalla (2.94) è ora possibile ricavare la portata di fluido:

$$Q = kc_A^0 V \frac{1-x}{x} \quad (2.95)$$

Passando ai numeri, la (2.95) fornisce:

$$Q = kc_A^0 V \frac{1-x}{x} = 0.8 \cdot 0.35\pi \frac{15^2}{4} \cdot 80 \frac{1-0.77}{0.77} = 1182 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \quad (2.96)$$

P5) Un PFR di diametro D e lunghezza L viene alimentato da una portata volumetrica Q di acqua pura. al tempo $t=0$ nell'alimentazione vengono improvvisamente immessi i due reagenti A e B, in rapporto stechiometrico, che reagiscono secondo la reazione $A+2B \rightarrow C$ con cinetica elementare irreversibile e costante cinetica k . Se c^0 è la concentrazione di A in ingresso, si scrivano i bilanci di materia in transitorio per le due specie chimiche, corredandoli delle opportune condizioni iniziali e al contorno.

Soluzione

Fissato un asse z lungo l'asse del pfr, i bilanci di materia su A e B sono:

$$\begin{aligned} -v \frac{\partial c_A}{\partial z} - k c_A c_B^2 &= \frac{\partial c_A}{\partial t} \\ -v \frac{\partial c_B}{\partial z} - 2k c_A c_B^2 &= \frac{\partial c_B}{\partial t} \end{aligned} \quad (97)$$

Nella (97) $v = \frac{4Q}{\pi D^2}$ è la velocità media. Le condizioni iniziali e al contorno sono:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad c_A = c_B = 0 \\ x = 0 \quad c_A = c_0, \quad c_B = 2c_0 \end{aligned} \quad (98)$$

Le (97) e (98) sono le equazioni e le condizioni richieste. Si noti che, vista l'alimentazione stechiometrica, in ogni istante e in ogni punto del PFR si ha:

$$c_B = 2c_A \quad (99)$$

In base alla **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, quindi, il problema può essere risolto dall'unica equazione (e relative condizioni iniziali e al contorno):

$$-v \frac{\partial c_A}{\partial z} - 4K c_A^3 = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (4)$$

P6) In un bioreattore di tipo PFR di lunghezza $L=2\text{m}$ e diametro $D=3\text{cm}$ avviene una reazione biochimica in cui la specie chimica A si trasforma in prodotti (P) mediante l'azione catalitica dell'enzima E, secondo lo schema di reazione $A+E \rightarrow P+E$. La velocità di reazione è ben descritta

dalla cinetica di Michaelis e Menten: $r_A = -r_{\max} \frac{c_A}{K + c_A}$ con $r_{\max}=0.25\text{moli}/(\text{L min})$ e

$K=1.7\text{moli}/\text{L}$. Il PFR è alimentato con una concentrazione di A in ingresso $c_A^0=0.75\text{moli}/\text{L}$ e una portata volumetrica $Q=1.5\text{L}/\text{min}$. Si calcoli il grado di conversione del PFR in condizioni stazionarie.

Soluzione

Il bilancio differenziale sul PFR in condizioni stazionarie si scrive:

$$Qc_A \Big|_z - Qc_A \Big|_{z+dz} - r_{\max} \frac{c_A}{K + c_A} Adz = 0 \quad (100)$$

dove $A=\pi D^2/4$ è l'area della sezione e si è introdotto un asse z longitudinale con origine nella sezione di ingresso del reattore. Portando al limite per dz che tende a zero si ottiene:

$$\frac{dc_A}{dz} + \frac{r_{\max}}{v} \frac{c_A}{K + c_A} = 0 \quad (101)$$

dove v è la velocità media del fluido pari al rapporto tra portata e sezione. La (101) è facilmente integrabile per separazione di variabili:

$$\frac{K + c_A}{c_A} dc_A = -\frac{r_{\max}}{v} dz \quad (102)$$

$$K \ln c_A + c_A = -\frac{r_{\max}}{v} z + C$$

La costante di integrazione si ricava imponendo che all'ingresso del PFR ($z=0$) la concentrazione di A sia pari a quella di alimentazione. Si ottiene quindi:

$$C = K \ln c_A^0 + c_A^0$$

$$K \ln \frac{c_A}{c_A^0} - (c_A^0 - c_A) = -\frac{r_{\max}}{v} z \quad (103)$$

Il grado di conversione per il PFR è definito come:

$$x = \frac{c_A^0 - c_A^L}{c_A^0} = 1 - \frac{c_A^L}{c_A^0} \quad (104)$$

dove c_A^L è la concentrazione all'uscita del PFR ($z=L$). È quindi possibile esprimere la (103) in termini di grado di avanzamento come:

$$K \ln(1-x) - c_A^0 x = -r_{\max} \tau \quad (105)$$

dove

$$\tau = \frac{L}{v} = \frac{L\pi D^2}{4Q} \quad (106)$$

è il tempo di permanenza del PFR.

La (106) è una equazione algebrica non lineare che può essere risolta per tentativi, o molto banalmente con l'ausilio di una calcolatrice.

Passando ai numeri abbiamo:

$$\tau = \frac{L\pi D^2}{4Q} = \frac{20 \cdot \pi \cdot 0.3^2}{4 \cdot 1.5} = 0.942 \text{ min} \quad (107)$$

La soluzione è $x=0.093$.

P7) Un PFR di diametro $D=10\text{cm}$ e lunghezza $L=3\text{m}$ viene alimentato con una portata $Q=16\text{ L/min}$ di fluido contenente il reagente A alla concentrazione $c_A^0 = 0.1\text{ mol/L}$. Nel PFR avviene la reazione irreversibile $A \rightarrow \text{Prodotti}$ con cinetica non elementare caratterizzata dalla velocità di reazione $r_A = -kc_A^2$ e costante cinetica $k=0.08\text{ (mol/L)}^{1/2} \text{ min}^{-1}$. Si determini, in condizioni stazionarie:

- Il grado di conversione, x , del reattore
- La lunghezza minima del reattore, L_{\min} (in metri), che si dovrebbe imporre per ottenere una conversione unitaria

Soluzione

Detta z la coordinata assiale del reattore il bilancio di materia sulla specie chimica A è:

$$-Q \frac{dc_A}{dz} - kSc_A^{1/2} = 0 \quad (108)$$

dove $S = \frac{\pi D^2}{4}$ è l'area della sezione del reattore. La (108), che può essere riscritta come:

$$-\frac{dc_A}{dz} - \frac{k}{v} c_A^{1/2} = 0 \quad (109)$$

dove v è la velocità del fluido, va risolta con la condizione iniziale:

$$z = 0 \rightarrow c_A = c_A^0 \quad (110)$$

Separando le variabili si ottiene:

$$c_A^{-1/2} dc_A = -\frac{k}{v} dz \quad (111)$$

e integrando:

$$2c_A^{1/2} = -\frac{k}{v}z + C \quad (112)$$

Applicando la (110) la costante di integrazione C risulta:

$$C = 2(c_A^0)^{1/2} \quad (113)$$

e quindi il profilo di concentrazione lungo il reattore è dato da:

$$c_A(z) = \left[(c_A^0)^{1/2} - \frac{k}{2v}z \right]^2 \quad (114)$$

Dalla (114) si calcola la concentrazione di A all'uscita del reattore ($z=L$):

$$c_{A,L} = \left[(c_A^0)^{1/2} - \frac{k}{2v}L \right]^2 = \left[(c_A^0)^{1/2} - \frac{k\tau}{2} \right]^2 \quad (115)$$

dove

$$\tau = \frac{L}{v} = \frac{LS}{Q} = \frac{V}{Q} \quad (116)$$

rapporto tra il volume V del reattore e la portata volumetrica, è il tempo di permanenza del PFR.

La (115) permette di rispondere alla prima domanda: noti tutti i parametri a secondo membro si calcola la concentrazione in uscita e da qui il grado di avanzamento:

$$x = \frac{c_A^0 - c_{A,L}}{c_A^0} \quad (117)$$

Inoltre, si noti che, siccome un grado di conversione unitario corrisponde ad una concentrazione in uscita nulla, dalla stessa (115) tale condizione viene raggiunta quando:

$$(c_A^0)^{1/2} - \frac{k\tau_{\min}}{2} = 0 \quad (118)$$

cioè quando:

$$\tau_{\min} = \frac{2(c_A^0)^{1/2}}{k} \quad (119)$$

dove il tempo di riempimento è proprio quello corrispondente ad una lunghezza di reattore (vedi eq. (116)):

$$L_{\min} = \frac{Q\tau_{\min}}{S} = \frac{4Q\tau_{\min}}{\pi D^2} \quad (120)$$

Si ha quindi:

$$L_{\min} = \frac{8Q}{\pi D^2} \frac{(c_A^0)^{1/2}}{k} \quad (121)$$

Si noti, per inciso, che reattori più lunghi continuano a dare conversione unitaria (il reagente è terminato) e risultano quindi inutilmente lunghi.

Passando ai numeri, dalla (116) si ha le lunghezze sono espresse tutte in dm e il tempo in min):

$$\tau = \frac{L\pi D^2}{4Q} = \frac{30 \cdot \pi \cdot 1^2}{4 \cdot 16} = 1.47 \text{ min} \quad (122)$$

e di conseguenza, dalla (115):

$$c_{A,L} = \left[(c_A^0)^{1/2} - \frac{k\tau}{2} \right]^2 = \left[0.1^{1/2} - \frac{0.08 \cdot 1.47}{2} \right]^2 = 0.0663 \text{ moli} / L \quad (123)$$

da cui si ricava un grado di conversione:

$$x = \frac{c_A^0 - c_{A,L}}{c_A^0} = \frac{0.1 - 0.0663}{0.1} = 33.7\% \quad (124)$$

Infine, la lunghezza minima di reattore che dà luogo a conversione unitaria vale:

$$L_{\min} = \frac{8Q}{\pi D^2} \frac{(c_A^0)^{1/2}}{k} = \frac{8 \cdot 16 \cdot 0.1^{1/2}}{\pi \cdot 1^2 \cdot 0.08} = 161 \text{ dm} = 16.1 \text{ m} \quad (125)$$

Quesiti a distanza reattori PFR (in parentesi il tempo consentito all'esame)

(5 min) In un PFR di lunghezza L e sezione S avviene la reazione chimica del primo ordine $A \rightarrow B$, avente costante cinetica k_1 . Il reattore opera in condizioni stazionarie ed è alimentato con una soluzione acquosa contenente il reagente A in concentrazione c_{IN} , che attraversa il reattore con velocità (media) v . Raddoppiando S (ma lasciando invariati gli altri parametri L, k_1, c_{IN}, v) la conversione x di A

- raddoppia
- dimezza
- non cambia
- quadruplica

In un reattore continuo che opera condizioni stazionarie la conversione dipende solo dal numero di Damkohler Da , ovvero dal rapporto tra il tempo di permanenza $\tau = V/Q$ ed il tempo di reazione. Nel caso di cinetica del primo ordine è $Da = k_1 V/Q$. Nel PFR è $V = L \cdot S$, e $Q = v \cdot S$, e quindi il tempo di permanenza è $\tau = V/Q = L/v$, indipendente da S . Di conseguenza se raddoppia S (a parità di tutto il resto, ed in particolare di v), non cambia il tempo di permanenza e quindi non cambia la conversione. La risposta giusta è pertanto la c

In un CSTR ed un PFR con lo stesso volume e con correnti di alimentazione identiche avviene la stessa reazione chimica con cinetica di ordine 1. Quale è la relazione tra la conversione nei due reattori:

- $x_{PFR} > x_{CSTR}$
- $x_{PFR} < x_{CSTR}$
- $x_{PFR} = x_{CSTR}$

Il CSTR "lavora" ad un'unica concentrazione, c_{OUT} , mentre il PFR lavora a concentrazioni variabili tra c_{IN} e c_{OUT} , ovvero ad una concentrazione mediamente maggiore rispetto al CSTR. Di conseguenza, a parità di volume, il consumo nel PFR è maggiore di quello nel CSTR e quindi risulta $x_{PFR} > x_{CSTR}$.

(3 min) Un impianto è costituito da due PFR posti in serie aventi lo stesso diametro D , ma diversa lunghezza, L_1 e L_2 , rispettivamente. La corrente di alimentazione all'impianto ha portata Q e nell'impianto avviene una reazione con cinetica del primo ordine e costante cinetica k . Il grado di conversione x dell'impianto è:

- $x = 1 - \exp \left[-k \frac{\pi D^2}{4} (L_1 + L_2) / Q \right]$
- $x = 1 - \exp \left(-k \frac{\pi D^2}{4} L_1 / Q \right) - \exp \left(-k \frac{\pi D^2}{4} L_2 / Q \right)$
- $x = \frac{1}{1 + k \frac{\pi D^2}{4} (L_1 + L_2) / Q}$

$$d. \quad x = \frac{1}{1+k\frac{\pi D^2}{4}L_1/Q} + \frac{1}{1+k\frac{\pi D^2}{4}L_2/Q}$$

Due PFR in serie sono equivalenti ad un singolo PFR di lunghezza pari alla somma delle 2 lunghezze. Ricordando che il grado di conversione è dato da $1 - \exp(-Da)$ si ottiene la a.

Esercizi sul reattore CSTR

C1) Un CSTR del volume $V=20$ litri viene alimentato da una portata volumetrica di fluido $Q=7.5$ l/min contenente la specie chimica A alla concentrazione $c_A^0 = 1.1$ mol/l. Nel reattore avvengono le reazioni in serie irreversibili $A \rightarrow B \rightarrow C$. Sia la prima che la seconda reazione sono caratterizzate da cinetiche elementari del primo ordine. In particolare, per la reazione $A \rightarrow B$ la costante cinetica vale $k_1=1.3$ min⁻¹. Per la reazione $B \rightarrow C$ la costante cinetica vale invece $k_2=0.7$ min⁻¹.

Si calcoli, in condizioni stazionarie, la concentrazione della specie B in uscita dal reattore, c_B

Soluzione

Per determinare la concentrazione di B in uscita scriviamo subito un bilancio di materia su B :

$$-Qc_B + k_1c_A V - k_2c_B V = 0 \quad (126)$$

Nella (1) manca ovviamente il termine in ingresso (B non entra nel reattore) mentre i termini di generazione sono due, in quanto si deve tenere in conto della **comparsa** di B a causa della prima reazione, e della **scomparsa** di B a causa della seconda reazione. Si ricordi che in un CSTR la concentrazione di uscita è pari per definizione alla concentrazione nel reattore.

Nella (1) compare la concentrazione di A nel reattore. Scriviamo quindi anche un bilancio di materia su A :

$$Qc_{A0} - Qc_A + k_1c_A V = 0 \quad (127)$$

Nella (127) l'unica incognita è proprio la concentrazione di A in uscita. Possiamo quindi ricavarla dalla (127) e sostituirla nella (1) per chiudere il problema. Si ha:

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1+k_1\tau} \quad (128)$$

dove

$$\tau = \frac{V}{Q} = 2.67 \text{ min} \quad (129)$$

è il tempo di riempimento del CSTR. Sostituendo nella (1) si ha:

$$-c_B + k_1 \frac{c_{A0}}{1+k_1\tau} \tau - k_2c_B \tau = 0 \quad (130)$$

da cui:

$$c_B = c_{A0} \frac{k_1\tau}{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)} \quad (131)$$

Passando ai numeri si ottiene quindi:

$$c_B = c_{A0} \frac{k_1\tau}{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)} = 1.1 \frac{1.3 \cdot 2.67}{(1+1.3 \cdot 2.67)(1+0.7 \cdot 2.67)} = 0.298 \text{ mol/l} \quad (132)$$

C2) Un CSTR di volume V viene alimentato da una portata volumetrica Q di fluido inizialmente priva di qualunque reagente. A partire dal tempo $t=0$ viene immessa nella corrente in entrata

la specie chimica A con concentrazione $c_{A,0}$. Nel CSTR avvengono le seguenti reazioni chimiche, caratterizzate da cinetica elementare irreversibile: $A \rightarrow B$ e $2A + B \rightarrow C$. La prima reazione, del primo ordine in A , è caratterizzata dalla costante cinetica k_1 ; la seconda, del secondo ordine in A e del primo ordine in B , dalla costante cinetica k_2 .

Si scrivano i bilanci di materia in transitorio per tutte e tre le specie chimiche, corredati delle opportune condizioni iniziali

Soluzione

La specie A scompare sia a causa della prima che della seconda reazione, sia pure con cinetiche differenti. Quindi il bilancio di materia su A si scrive come:

$$Qc_{A,0} - Qc_A - V(k_1c_A + k_2c_A^2c_B) = V \frac{dc_A}{dt} \quad (133)$$

o anche, introducendo il tempo di riempimento del CSTR, $\tau = V/Q$:

$$c_{A,0} - c_A - \tau(k_1c_A + k_2c_A^2c_B) = \tau \frac{dc_A}{dt} \quad (134)$$

Analogamente, i bilanci sulle specie B e C sono:

$$-c_B + \tau \left(k_1c_A - \frac{k_2c_A^2c_B}{2} \right) = \tau \frac{dc_B}{dt} \quad (135)$$

$$-c_C + \tau \frac{k_2c_A^2c_B}{2} = \tau \frac{dc_C}{dt} \quad (136)$$

Si noti che in entrambi questi bilanci manca il termine di ingresso in quanto queste specie non sono alimentate al CSTR. Si noti inoltre che nella (135) compare sia il termine di comparsa di B dovuto alla prima reazione, che quello di scomparsa dovuto alla seconda reazione. In particolare, quest'ultimo termine è pari alla metà della velocità di scomparsa di A a causa della stechiometria della reazione. Analoghe considerazioni portano alla (136).

Le (134)-(136) sono le equazioni di bilancio richieste. Siccome al tempo zero nessuna delle tre specie è presente all'interno del reattore, le condizioni iniziali da associare sono:

$$t = 0 \rightarrow c_A = 0; c_B = 0; c_C = 0 \quad (137)$$

C3) Un CSTR di volume $V = 10L$ viene alimentato da una portata di liquido $Q = 2L/min$ contenente il reagente A . Nel reattore avvengono le seguenti reazioni: $2A \rightarrow B$ e $A + B \rightarrow C$. Entrambe le reazioni sono caratterizzate da cinetica elementare irreversibile, la prima con costante cinetica $k_1 = 0.3 L/(moli \cdot min)$, la seconda con costante cinetica $k_2 = 0.1 L/(moli \cdot min)$.

Si calcoli, in condizioni stazionarie:

- la portata molare di A in ingresso al reattore, n_A^0 , che garantisce una concentrazione di A in uscita pari a $c_A = 2.5$ moli/L
- la concentrazione del composto C in uscita, c_C

Soluzione

In condizioni stazionarie i bilanci di materia sul CSTR per le 3 specie chimiche sono:

$$Qc_A^0 - Qc_A - V k_1 c_A^2 - V k_2 c_A c_B = 0 \quad (138)$$

$$-Qc_B + \frac{V k_1 c_A^2}{2} - V k_2 c_A c_B = 0 \quad (139)$$

$$-Qc_C + V k_2 c_A c_B = 0 \quad (140)$$

con ovvio significato dei simboli. Nelle (1)-(140) si è tenuto conto sia dell'ordine delle due reazioni (secondo ordine) che della loro stechiometria.

Dividendo per la portata e introducendo il tempo di riempimento del reattore, $\tau = V/Q$, i bilanci di materia diventano:

$$c_A^0 - c_A - k_1 \tau c_A^2 - k_2 \tau c_A c_B = 0 \quad (141)$$

$$-c_B + \frac{k_1 \tau c_A^2}{2} - k_2 \tau c_A c_B = 0 \quad (142)$$

$$-c_C + k_2 \tau c_A c_B = 0 \quad (143)$$

Le (141)-(143) sono tre equazioni algebriche nelle incognite c_A^0 , c_B , c_C . In particolare, esso può essere risolto notando che dalla (142) si ricava la concentrazione di B in uscita:

$$c_B = \frac{k_1 \tau c_A^2}{2(1 + k_2 \tau c_A)} \quad (144)$$

Successivamente dalla (141) si ricava la concentrazione di A in ingresso e, come richiesto la corrispondente portata molare, come:

$$n_A^0 = Qc_A^0 = Q(c_A + k_1 \tau c_A^2 + k_2 \tau c_A c_B) \quad (145)$$

Infine dalla (143) si ricava la concentrazione di C in uscita:

$$c_C = k_2 \tau c_A c_B \quad (146)$$

Passando ai numeri si ha $\tau = V/Q = 10/2 = 5 \text{ min}$ e quindi:

$$c_B = \frac{k_1 \tau c_A^2}{2(1 + k_2 \tau c_A)} = \frac{0.3 \cdot 5 \cdot 2.5^2}{2(1 + 0.1 \cdot 5 \cdot 2.5)} = 2.08 \text{ mol/L} \quad (147)$$

$$n_A^0 = Q(c_A + k_1 \tau c_A^2 + k_2 \tau c_A c_B) = 2(2.5 + 0.3 \cdot 5 \cdot 2.5^2 + 0.1 \cdot 5 \cdot 2.5 \cdot 2.08) = 29.0 \text{ mol/min} \quad (148)$$

$$c_C = k_2 \tau c_A c_B = 0.1 \cdot 5 \cdot 2.5 \cdot 2.08 = 2.6 \text{ mol/L} \quad (149)$$

C4) In un CSTR di volume $V=200\text{L}$ avviene la reazione chimica $A+B \rightarrow 2C$ irreversibile caratterizzata da cinetica del II ordine: $r_A = -k c_A c_B$ con $k=2 \text{ L}/(\text{moli min})$. Il reattore viene alimentato con una portata volumetrica $Q=50\text{L}/\text{min}$ contenente i due reagenti in concentrazione equimolare $c_A^0 = c_B^0 = 0.9 \text{ mol/L}$. In condizioni stazionarie, si calcoli:

a) il grado di avanzamento x del CSTR

b) la portata molare N_C (in mol/min) del prodotto C in uscita

Soluzione

Il bilancio di materia per A si scrive come:

$$Qc_A^0 - Qc_A - k c_A c_B V = 0 \quad (2.150)$$

Siccome il grado di conversione è:

$$x = 1 - \frac{c_A}{c_A^0} \quad (2.151)$$

siccome A e B sono alimentati in proporzioni equimolari e siccome dalla stechiometria della reazione risulta che per ogni mole di A scomparsa scompare anche una mole di B, si ha:

$$c_A = c_B = c_A^0(1-x) \quad (2.152)$$

Sostituendo la (2.152) nella (2.150) si ha:

$$c_A^0 x - k(c_A^0)^2(1-x)^2 \tau = 0 \quad (2.153)$$

La (2.153), in cui compare anche il tempo di riempimento $\tau = V/Q$ del reattore, è una equazione di II grado nella incognita x . Essa può essere riscritta in termini del numero di Damkohler del e risolta per fornire:

$$x = \frac{(1+2Da) \pm \sqrt{1+4Da}}{2Da} \quad (2.154)$$

di cui l'unica con significato fisico è quella con il segno negativo.

b) per calcolare la portata molare di C in uscita si può procedere in due modi. Il bilancio di materia su C è:

$$-Qc_C + 2kc_A c_B V = 0 \quad (2.155)$$

Si noti il fattore 2 nel termine di generazione, in quanto per ogni mole di A (o di B) che scompare si producono DUE moli di C. La portata molare di C in uscita è proprio il prodotto Qc_C , per cui:

$$N_C = Qc_C = 2kc_A c_B V = 2k(c_A^0)^2(1-x)^2 V \quad (2.156)$$

In alternativa, confrontando la (2.156) con la (2.153) si ha anche:

$$N_C = 2Qc_A^0 x \quad (2.157)$$

Passando ai numeri, si ha:

$$Da = kc_A^0 \tau = 2 \cdot 0.9 \cdot \frac{200}{50} = 7.2 \quad (2.158)$$

$$x = \frac{(1+2Da) - \sqrt{1+4Da}}{2Da} = \frac{(1+2 \cdot 7.2) - \sqrt{1+4 \cdot 7.2}}{2 \cdot 7.2} = 0.690 \quad (2.159)$$

$$N_C = 2Qc_A^0 x = 2 \cdot 50 \cdot 0.9 \cdot 0.690 = 62.1 \text{ moli/min} \quad (2.160)$$

C5) In un CSTR avviene la reazione $A+3B \rightarrow P$ con cinetica elementare irreversibile del primo ordine in A e del terzo ordine in B e costante cinetica $k=0.48 \text{ (L/moli)}^3 \text{min}^{-1}$. A e B vengono alimentati in rapporto stechiometrico attraverso una corrente liquida di portata volumetrica

$Q=18$ L/s. La concentrazione di A in ingresso è pari a $c_A^0 = 2.5$ mol/L. Si calcoli il volume del CSTR V (in litri) che in condizioni stazionarie garantisca un grado di conversione di A pari a $x=75\%$.

Soluzione

Il bilancio di materia su A, in condizioni stazionarie, è:

$$Qc_A^0 - Qc_A - kVc_A^3 = 0 \quad (161)$$

Noto il grado di avanzamento, la concentrazione di A in ingresso e l'informazione che l'alimentazione è stechiometrica le concentrazioni di A e di B nel CSTR e quindi all'uscita sono immediatamente calcolate:

$$\begin{aligned} c_A &= c_A^0(1-x) \\ c_B &= 3c_A^0(1-x) \end{aligned} \quad (162)$$

Inserendo le (162) nella (9) si ottiene una equazione di primo grado nella unica incognita V che può essere quindi risolta:

$$V = \frac{Qx}{k27(c_A^0)^3[(1-x)]^4} = \frac{18 \cdot 0.75}{0.008 \cdot 27(2.5)^3[(1-0.75)]^4} = 1020L \quad (163)$$

C6) Un CSTR di volume $V=10L$ viene alimentato da una portata volumetrica $Q=20$ L/min di fluido contenente il reagente A alla concentrazione $c_A^0 = 1.7$ mol/L. A reagisce nel CSTR con una cinetica di ordine zero con costante cinetica $k=1$ mol/(L min). Dopo aver raggiunto condizioni stazionarie, al tempo $t=0$ la concentrazione di A nella corrente di ingresso viene istantaneamente portata a zero e così mantenuta nel tempo. Si calcoli:

- la concentrazione di A in uscita dal reattore, $c_{A,s}$ (in mol/L), in condizioni stazionarie
- il tempo t_0 (in minuti), a partire da $t=0$, al quale la concentrazione di A in uscita diventa nulla, ponendo quindi fine al transitorio.

Soluzione

La concentrazione di A in uscita in condizioni stazionarie è facilmente ottenuta da un bilancio di materia su A:

$$Qc_A^0 - Qc_A - kV = 0 \quad (164)$$

introducendo il tempo di riempimento $\tau=V/Q$ e risolvendo la (164) si ottiene:

$$c_{A,s} = c_A^0 - k\tau \quad (165)$$

Quando la concentrazione di reagente in alimentazione viene posta uguale a zero il reattore lavora in condizioni transitorie. In queste condizioni il bilancio di materia risulta essere (il termine di ingresso è nullo):

$$-Qc_A - kV = V \frac{dc_A}{dt} \quad (166)$$

o anche, introducendo nuovamente il tempo di riempimento:

$$-c_A - k\tau = \tau \frac{dc_A}{dt} \quad (167)$$

La (167) va risolta con l'ovvia condizione iniziale che al tempo zero la concentrazione di A in uscita è quella raggiunta in condizioni stazionarie:

$$t = 0 \rightarrow c_A = c_A^0 - k\tau \quad (168)$$

La (167) può essere risolta con i noti metodi del calcolo differenziale. Prima di tutto si determina l'integrale generale della omogenea associata:

$$\tau \frac{dc_A}{dt} + c_A = 0 \quad (169)$$

che risulta essere:

$$c_A = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (170)$$

Successivamente si ricerca un integrale particolare della completa: siccome il termine noto è una costante anche l'integrale sarà pari a una costante, B. Sostituendo nella (167) si ha:

$$B = -k\tau \quad (171)$$

La soluzione è quindi la somma dei due integrali (170) e (171):

$$c_A = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - k\tau \quad (172)$$

Infine, inserendo la condizione iniziale (168) nella (172) otteniamo:

$$A = c_A^0 \quad (173)$$

per cui in definitiva si ha:

$$c_A = c_A^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - k\tau \quad (174)$$

Il transitorio termina quando anche la concentrazione di A in uscita si annulla. Ciò si ha ovviamente quando:

$$0 = c_A^0 \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) - k\tau \quad (175)$$

cioè al tempo t_0 dato da:

$$t_0 = -\tau \ln\left(\frac{k\tau}{c_A^0}\right) \quad (176)$$

Passando ai numeri, la concentrazione di A in condizioni stazionarie è data:

$$c_{A,s} = c_A^0 - k\tau = 1.7 - 1 \cdot \frac{10}{20} = 1.2 \text{ mol/l} \quad (177)$$

In transitorio, il tempo al quale la concentrazione di A in uscita si azzerava è dato da:

$$t_0 = -\tau \ln\left(\frac{k\tau}{c_A^0}\right) = -0.5 \ln\left(\frac{1 \cdot 0.5}{1.7}\right) = 0.62 \text{ min} \quad (178)$$

C7) Due CSTR dello stesso volume $V=100\text{L}$ vengono alimentati dalla stessa portata volumetrica $Q=50\text{L/min}$. Nel reattore 1 avviene la reazione $A \rightarrow B$ con cinetica del primo ordine e costante cinetica $k_1=0.4 \text{ min}^{-1}$. Nel reattore 2 avviene la reazione $2D \rightarrow E$ con cinetica del secondo ordine e costante cinetica $k_2=0.15 \text{ L/(mole min)}$. Si calcoli la concentrazione di D di alimentazione al

reattore 2, c_D^0 (in moli/L) che garantisca, in condizioni stazionarie, lo stesso grado di conversione del reattore 1.

Soluzione

I due reattori sono caratterizzati dallo stesso tempo di riempimento $\tau=V/Q=2$ min. Nel reattore 1 il grado di conversione è assegnato in quanto è noto il suo numero di Damkhoeler, $Da_1=k_1\tau$:

$$x_1 = \frac{Da_1}{1 + Da_1} \quad (179)$$

Nel reattore 2, invece, il grado di conversione (cinetica del II ordine) è dato da:

$$x_2 = \frac{(1 + 2Da_2) - \sqrt{1 + 4Da_2}}{2Da_2} = x_1 \quad (180)$$

dove

$$Da_2 = k_2\tau c_D^0 \quad (181)$$

Di fatto, quindi, quando il grado di conversione nei due reattori è lo stesso, la (180) è una equazione nella sola incognita c_D^0 .

La soluzione può essere ottenuta risolvendo prima l'equazione di II grado (180) nell'incognita Da_2 e poi ricavando c_D^0 dalla (181). Si ha, dopo qualche passaggio algebrico:

$$Da_2 \left[(1 - x_1)^2 Da_2 - x_1 \right] = 0 \quad (182)$$

L'unica radice fisicamente significativa della (182) è data da:

$$Da_2 = \frac{x_1}{(1 - x_1)^2} \quad (183)$$

Passando ai numeri si ha:

$$x_1 = \frac{Da_1}{1 + Da_1} = \frac{0.4 \cdot 2}{1 + 0.4 \cdot 2} = 0.444 \quad (184)$$

$$Da_2 = \frac{x_1}{(1 - x_1)^2} = \frac{0.444}{(1 - 0.444)^2} = 1.44 \quad (185)$$

da cui:

$$c_D^0 = \frac{Da_2}{k_2\tau} = \frac{1.44}{0.15 \cdot 2} = 4.82 \text{ moli} / L \quad (186)$$

C8) Un CSTR di volume $V=200$ L viene alimentato con una portata $Q=16$ L/min di fluido contenente il reagente A alla concentrazione $c_A^0 = 1.6$ moli / L. Nel CSTR avviene la reazione irreversibile $A \rightarrow$ Prodotti con cinetica non elementare caratterizzata dalla velocità di reazione $r_A = -kc_A^{\frac{1}{2}}$ e costante cinetica $k=0.08$ (moli/L)^{1/2} min⁻¹. Dopo un lungo funzionamento in condizioni stazionarie, al tempo $t=0$ un improvviso calo della temperatura nel CSTR provoca l'arresto praticamente istantaneo della reazione chimica. Supponendo che il reattore continui ad essere alimentato sempre nelle stesse condizioni anche dopo l'arresto della reazione, si calcoli:

- Il grado di conversione, x , del reattore durante il funzionamento stazionario

- La concentrazione di A in uscita, $c_{A,10}$ (in moli/L), dopo dieci minuti a partire dall'arresto della reazione

Soluzione

Il problema stazionario è risolto dal classico bilancio di materia sul CSTR:

$$Qc_A^0 - Qc_A - kVc_A^{1/2} = 0 \quad (187)$$

dove si è tenuto conto della particolare cinetica di reazione. Dividendo per la portata volumetrica e facendo comparire il tempo di riempimento del CSTR, $\tau = V/Q = 12.5 \text{ min}$, la (108) può essere riscritta come:

$$y^2 + k\tau y - c_A^0 = 0 \quad (188)$$

dove la posizione $y = c_A^{1/2}$ permette di risolverla come una equazione di secondo grado. Si ha:

$$y = \frac{-k\tau + \sqrt{(k\tau)^2 + 4c_A^0}}{2} \quad (189)$$

dove è stata presa la soluzione positiva. La concentrazione di uscita in condizioni stazionarie è ovviamente:

$$c_{A,s} = \left(\frac{-k\tau + \sqrt{(k\tau)^2 + 4c_A^0}}{2} \right)^2 \quad (190)$$

Il grado di conversioni si calcola di conseguenza come:

$$x = 1 - \frac{c_{A,s}}{c_A^0} \quad (191)$$

Il problema transitorio è descritto dalla equazione di bilancio:

$$Qc_A^0 - Qc_A = V \frac{dc_A}{dt} \quad (192)$$

sottoposta alla condizione iniziale:

$$t = 0 \rightarrow c_A = c_{A,s} \quad (193)$$

Introducendo anche in questo caso il tempo di riempimento e la variabile di comodo $y = c_A - c_A^0$, la (192) e la (193) diventano:

$$-y = \tau \frac{dy}{dt} \quad (194)$$

$$t = 0 \rightarrow y = c_{A,s} - c_A^0$$

La soluzione diventa allora:

$$y = (c_{A,s} - c_A^0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (195)$$

o anche, infine:

$$c_A(t) = c_A^0 + (c_{A,s} - c_A^0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (196)$$

dalla quale possiamo calcolare il valore di concentrazione a qualunque tempo del transitorio. Passando ai numeri si ha dalla (190):

$$c_{A,s} = \left(\frac{-k\tau + \sqrt{(k\tau)^2 + 4c_A^0}}{2} \right)^2 = \left(\frac{-0.08 \cdot 12.5 + \sqrt{(0.08 \cdot 12.5)^2 + 4 \cdot 1.6}}{2} \right)^2 = 0.740 \text{ moli/L} \quad (197)$$

che fornisce il grado di conversione:

$$x = 1 - \frac{c_{A,s}}{c_A^0} = 1 - \frac{0.740}{1.6} = 0.538 \quad (198)$$

Infine, il valore di concentrazione dopo 10 minuti di transitorio è fornito dalla (196) per $t=10$ min:

$$c_A(t) = c_A^0 + (c_{A,s} - c_A^0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = 1.6 + (0.740 - 1.6) \exp\left(-\frac{10}{12.5}\right) = 1.21 \text{ moli/L} \quad (199)$$

C9) In un CSTR di volume V avviene una reazione chimica che consuma il reagente A con cinetica del secondo ordine (avente costante cinetica k). La corrente di alimentazione al reattore ha portata Q costante nel tempo mentre la concentrazione di A in tale corrente è una funzione a gradino pari a $c_{IN} = c_0$ per $t < 0$, e $c_{IN} = 0$ per $t \geq 0$. Si assuma che per $t < 0$ il sistema si trovi in condizioni stazionarie.

Si scrivano le equazioni di bilancio necessarie per la determinazione della funzione $c_{OUT}(t)$, sia per $t < 0$ sia per $t \geq 0$. Si tracci inoltre il profilo qualitativo della concentrazione c_{OUT} in funzione del tempo (nel quale si evidenzi il valore raggiunto da c_{OUT} nel limite $t \rightarrow \infty$).

NB: Non è richiesta la risoluzione delle equazioni.

Soluzione

Per $t < 0$ il CSTR si trova in condizioni stazionarie per cui il bilancio di materia per il reagente A si scrive come:

$$Qc_0 - Qc_{OUT} - kVc_{OUT}^2 = 0 \quad (1)$$

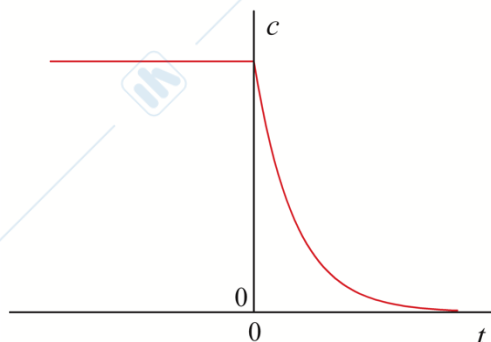
Tale equazione di bilancio, risolta, fornisce la concentrazione in uscita in condizioni stazionarie, $c_{OUT,0}$, che rappresenta anche il valore della concentrazione di uscita al tempo $t = 0$.

Nel transitorio che segue la concentrazione di ingresso viene messa istantaneamente a zero, per cui il bilancio di materia diventa:

$$-Qc_{OUT} - kVc_{OUT}^2 = V \frac{dc_{OUT}}{dt} \quad (2)$$

da risolvere con la condizione iniziale $c_{OUT} = c_{OUT,0}$ per $t = 0$.

Per $t < 0$ la concentrazione in uscita dal reattore è quindi una costante, mentre per $t \geq 0$ la concentrazione comincia a diminuire sia a causa della reazione sia a causa del "lavaggio" indotto dalla corrente di alimentazione che non contiene più il reagente. Per tempi lunghi, la concentrazione tende ovviamente a zero. Il grafico qualitativo è tracciato nella figura sottostante.



Quesiti a distanza reattori CSTR (in parentesi il tempo concesso all'esame)

(3 min) In una vasca, contenente un volume V di acqua inizialmente pura, si comincia ad alimentare acqua salata con portata Q e concentrazione di sale $c_{IN} = 1 M$ e si preleva dal fondo la stessa portata in modo che il livello di acqua nella vasca non cambi nel tempo. La concentrazione di sale nella corrente uscente dalla vasca al tempo $t = 0$ (c_0), e dopo un tempo infinito (c_∞), nonché il tempo caratteristico τ del transitorio sono:

- $c_0 = 0, c_\infty = 1 M, \tau = V/Q$
- $c_0 = 1 M, c_\infty = 1 M, \tau = V/Q$
- $c_0 = 0, c_\infty = 0, \tau = V/Q$
- $c_0 = 1 M, c_\infty = 0, \tau = 1/Q$

La "prima" acqua che esce dalla vasca è quella presente nella vasca ed è quindi non salata, ovvero è $c_0 = 0$. L'acqua che invece esce dalla vasca in condizioni stazionarie ha la stessa concentrazione della corrente di alimentazione come si evince dal banale bilancio $Qc_{IN} = Qc_\infty$ ($IN=OUT$), e quindi è $c_\infty = c_{IN} = 1 M$. Per quanto riguarda il tempo caratteristico del transitorio, l'unica opzione dimensionalmente corretta (e possibile) è V/Q .

In un CSTR ed un PFR con lo stesso volume e con correnti di alimentazione identiche avviene la stessa reazione chimica con cinetica di ordine 1. Quale è la relazione tra la conversione nei due reattori:

- $x_{PFR} > x_{CSTR}$
- $x_{PFR} < x_{CSTR}$
- $x_{PFR} = x_{CSTR}$

Il CSTR "lavora" ad un'unica concentrazione, c_{OUT} , mentre il PFR lavora a concentrazioni variabili tra c_{IN} e c_{OUT} , ovvero ad una concentrazione mediamente maggiore rispetto al CSTR. Di conseguenza, a parità di volume, il consumo nel PFR è maggiore di quello nel CSTR e quindi risulta $x_{PFR} > x_{CSTR}$.

(2 min) Una vasca di forma sferica di raggio R , inizialmente vuota, viene riempita alimentando una soluzione acquosa di portata volumetrica Q , densità ρ , contenente sale in concentrazione c_0 . Il tempo di riempimento τ della vasca è:

- $4\pi R^3/(3Q)$
- $\pi R^2/Q$
- $c_0/\rho Q$
- $3Q/(4\pi R^3)$

Il bilancio di materia complessivo ($IN=ACC$) è $\frac{dV}{dt} = Q$. Con la condizione iniziale, $t = 0 V = 0$, si ottiene $\tau = V/Q = 4\pi R^3/(3Q)$.

(5 min) Un CSTR di volume V contiene N particelle sferiche di raggio R . Nelle particelle avviene una reazione chimica in cui il substrato S si consuma con cinetica di ordine uno e costante cinetica k . Il reattore è alimentato con portata Q di una soluzione acquosa contenente S in concentrazione c_{IN} . Indicando con k_c il coefficiente di trasporto convettivo di S in fase liquida e con η il fattore di efficienza nelle sfere, quale condizione deve essere soddisfatta affinché si possano considerare trascurabili le resistenze convettive?

- $\eta kR/k_c \ll 1$
- $\eta kR/k_c \gg 1$
- $kR/k_c \ll 1$
- $kR/k_c \gg 1$

Come discusso in aula, indicando con c la concentrazione di S nel bulk del CSTR e con c_s quella sulla superficie delle sfere, il bilancio di materia su una singola sfera, del tipo $IN=CONS$, è:

da cui si ricava

$$k_c(c - c_s)4\pi R^2 = \eta k c_s \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$c_s = \frac{c}{1 + \frac{\eta k R}{3k_c}}$$

Quindi la condizione di trascurabilità delle resistenze convettive ($c_s \approx c$) è soddisfatta se $\frac{\eta k R}{3k_c} \ll 1$, da cui la risposta a.