

Reattori Chimici
Anno Accademico 2011-2012

| Cognome | Nome | Matricola | Firma |
|---------|------|-----------|-------|
| | | | |

Problema 1. In un reattore batch al tempo 0 vengono introdotte n_{A0} moli di un reagente A, n_{R0} moli di un composto R e n_0 moli di un inerte, tutti in fase gas. Il reattore, di volume V_B , viene chiuso e portato molto rapidamente alla temperatura T , in corrispondenza della quale avviene la reazione $A \rightarrow \nu_R R$, la cui cinetica è descritta dalla relazione $(-r_A) = kC_A^n$. Viene registrata la storia di pressione nel reattore, riportata nella tabella. L'ultima osservazione sperimentale corrisponde alla conversione completa del reagente A.

1. Calcolare il valore del numero stechiometrico, ν_R .
2. Stimare il valore della costante di reazione, k , e dell'ordine di reazione, n .

Sulla base della cinetica osservata sperimentalmente, disponendo di reattori ideali isotermi alla temperatura T e alla pressione P_0 , e di una corrente di alimentazione di A puro (gas), volendo ottenere una conversione pari a X_{Af} ,

3. Calcolare il tempo di riempimento necessario utilizzando un CSTR ideale.
4. Calcolare il tempo di riempimento necessario utilizzando un PFR ideale.

Dati. $n_{A0} = 10$ mol, $n_{R0} = 1$ mol, $n_0 = 10$ mol, $T = 450$ K, $P_0 = 1$ bar, $X_{Af} = 0.8$, i gas in tutte le condizioni del problema si possono considerare ideali.

| | | | | | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t, s | 0 | 600 | 1200 | 1800 | 2400 | 3000 | 3600 | 4200 | 4800 | 86400 |
| P, bar | 1.00 | 1.17 | 1.30 | 1.39 | 1.47 | 1.53 | 1.58 | 1.63 | 1.66 | 1.95 |

Problema 2. In un reattore batch, in cui si carica all'inizio A puro, si studia l'evoluzione di una reazione reversibile del primo ordine del tipo: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$ per la quale sono disponibili le informazioni termodinamiche

ΔH_{298} e ΔG_{298} . Il calore specifico è uguale per tutti i composti, è indipendente dalla temperatura e vale C_p . Un esperimento condotto a temperatura T_1 per un tempo t_1 ha dato nel batch una conversione pari a X_{A1} , un esperimento condotto a temperatura T_2 per un tempo t_2 ha dato nel batch una conversione pari a X_{A2} .

1. Determinare le costanti utili ad esprimere la cinetica della reazione in funzione della temperatura.

La reazione viene fatta avvenire in un CSTR ideale adiabatico, costruito con materiali che sono compatibili con la reazione per temperature non superiori a T_{max} . Il tempo di riempimento per tale reattore sia τ e la temperatura di alimentazione della miscela reagente, costituita da A puro, sia T_0 .

2. Determinare, se esiste, un punto operativo *di interesse pratico* per tale reattore (X_{Af} e T).

Dati. $\Delta H_{298} = -2.2 \cdot 10^5$ J/mol, $\Delta G_{298} = -1.4 \cdot 10^5$ J/mol, $C_p = 0.63$ kJ/molK, $T_1 = 600$ K, $t_1 = 1$ ora, $X_{A1} = 0.323$, $T_2 = 650$ K, $t_2 = 1$ ora, $X_{A2} = 0.738$, $T_{max} = 700$ K, $\tau = 1800$ s, $T_0 = 500$ K.

Istruzioni: compilare innanzitutto con i propri dati la parte alta di questo foglio; per le risposte utilizzare solo questo foglio.

Problema 1. In un reattore batch al tempo 0 vengono introdotte n_{A0} moli di un reagente A, n_{R0} moli di un composto R e n_{I0} moli di un inerte, tutti in fase gas. Il reattore, di volume V_B , viene chiuso e portato molto rapidamente alla temperatura T , in corrispondenza della quale avviene la reazione $A \rightarrow \nu_R R$, la cui cinetica è descritta dalla relazione $(-r_A) = kC_A^n$. Viene registrata la storia di pressione nel reattore, riportata nella tabella. L'ultima osservazione sperimentale corrisponde alla conversione completa del reagente A.

1. Calcolare il valore del numero stechiometrico, ν_R .
2. Stimare il valore della costante di reazione, k , e dell'ordine di reazione, n .

Sulla base della cinetica osservata sperimentalmente, disponendo di reattori ideali isotermi alla temperatura T e alla pressione P_0 , e di una corrente di alimentazione di A puro (gas), volendo ottenere una conversione pari a X_{Af}

3. Calcolare il tempo di riempimento necessario utilizzando un CSTR ideale.
4. Calcolare il tempo di riempimento necessario utilizzando un PFR ideale.

Dati $n_{A0} = 10$ mol, $n_{R0} = 1$ mol, $n_{I0} = 10$ mol, $T = 450$ K, $P_0 = 1$ bar, $X_{Af} = 0.8$, i gas in tutte le condizioni del problema si possono considerare ideali.

| t, s | 0 | 600 | 1200 | 1800 | 2400 | 3000 | 3600 | 4200 | 4800 | 86400 |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| P, bar | 1.00 | 1.17 | 1.30 | 1.39 | 1.47 | 1.53 | 1.58 | 1.63 | 1.66 | 1.95 |

$$n_{A0} := 10 \cdot \text{mol} \quad n_{I0} := 10 \cdot \text{mol} \quad n_{R0} := 1 \cdot \text{mol} \quad n_0 := n_{A0} + n_{R0} + n_{I0} = 21 \text{ mol} \quad P_0 := 1 \cdot \text{bar} \quad P_f := 1.955 \cdot \text{bar}$$

Tabella stechiometrica $y_{A0} := \frac{n_{A0}}{n_0} = 0.476 \quad \nu_A := -1$

| | Iniziali | Al tempo t | Finali ($X_A = 1$) |
|--------|---------------|-------------------------------|----------------------------------|
| A | $n_{A0} = 10$ | $n_{A0} - n_{A0}X_A$ | 0 |
| I | $n_{I0} = 10$ | n_{I0} | n_{I0} |
| R | $n_{R0} = 1$ | $n_{R0} + \nu_R n_{A0} X_A$ | $n_{R0} + \nu_R n_{A0}$ |
| totale | $n_0 = 21$ | $n_0 + (\nu_R - 1)n_{A0} X_A$ | $n_{I0} + n_{R0} + \nu_R n_{A0}$ |

$$\frac{P}{n} = \frac{R \cdot T}{V} = \frac{P_0}{n_0} = \frac{P_f}{n_f} \quad \text{da cui} \quad n_f := \frac{P_f}{P_0} \cdot n_0 = 41.055 \text{ mol} \quad n_{I0} + n_{R0} + \nu_R \cdot n_{A0} = n_f$$

$$\nu_R := -\frac{n_{I0} - n_f + n_{R0}}{n_{A0}} = \blacksquare \quad \nu_{RW} := \text{round}(\nu_R) = 3$$

oppure, con una sola formula $\nu_{RW} := \frac{n_0}{n_{A0}} \cdot \left(\frac{P_f}{P_0} - 1 \right) + 1 = 3.006 \quad \nu_{RW} := \text{round}(\nu_R) = 3$

usando la formula vista a lezione $y_A = \frac{P_0}{P} \cdot \left[y_{A0} + \frac{\nu_A}{\nu} \cdot \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right) \right]$

essendo $y_{Af} = 0 \quad \nu := \text{round} \left[-\frac{\nu_A \cdot \left(\frac{P_f}{P_0} - 1 \right)}{y_{A0}} \right] = 2 \quad \nu_{RW} := (\nu - \nu_A) = 3$

$$n := 1.5 \quad k := 0.000095 \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)^{1-1.5} \cdot \frac{1}{\text{s}} \quad \underline{\underline{R}} := 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad \underline{\underline{T}} := 450 \cdot \text{K}$$

$$P(t) := 2 \cdot \left[P_0 \cdot \left(y_{A0} + \frac{1}{2} \right) - \left[(P_0 \cdot y_{A0})^{1-1.5} - (1-n) \cdot k \cdot (R \cdot T)^{1-1.5} \cdot t \right]^{\frac{1}{1-1.5}} \right] \quad C_{A(t)} := \frac{1}{R \cdot T} \cdot \left[P_0 \cdot \left(y_{A0} + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \cdot P(t) \right]$$

$$i := 0..8 \quad t_i := 600 \cdot i \cdot \text{s}$$

$$P_{E_i} :=$$

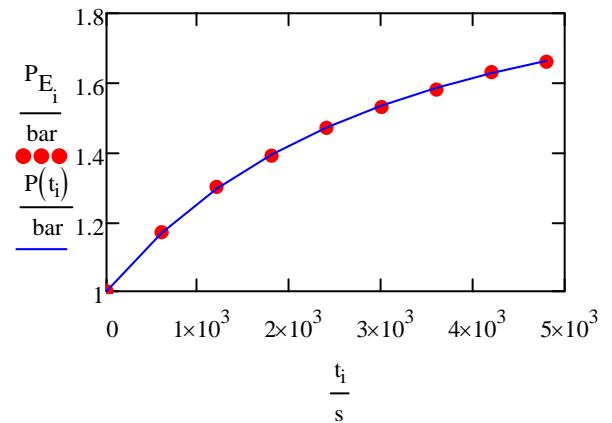
$$P_E := P_E \cdot \text{bar}$$

| |
|------|
| 1 |
| 1.17 |
| 1.30 |
| 1.39 |
| 1.47 |
| 1.53 |
| 1.58 |
| 1.63 |
| 1.66 |

$$t = \begin{pmatrix} 0 \\ 600 \\ 1200 \\ 1800 \\ 2400 \\ 3000 \\ 3600 \\ 4200 \\ 4800 \end{pmatrix} \text{ s}$$

$$\frac{P(t)}{\text{bar}} = \begin{pmatrix} 1.000 \\ 1.168 \\ 1.295 \\ 1.393 \\ 1.471 \\ 1.534 \\ 1.585 \\ 1.627 \\ 1.663 \end{pmatrix}$$

$$\frac{P_E}{\text{bar}} = \begin{pmatrix} 1.000 \\ 1.170 \\ 1.300 \\ 1.390 \\ 1.470 \\ 1.530 \\ 1.580 \\ 1.630 \\ 1.660 \end{pmatrix}$$



$$C_{A.E_i} := \frac{1}{R \cdot T} \cdot \left[P_0 \cdot \left(y_{A0} + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \cdot P_{E_i} \right]$$

$$C_{A.E} = \begin{pmatrix} 12.727942 \\ 10.456004 \\ 8.71864 \\ 7.515849 \\ 6.446702 \\ 5.644842 \\ 4.976625 \\ 4.308408 \\ 3.907478 \end{pmatrix} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$j := 1..7$$

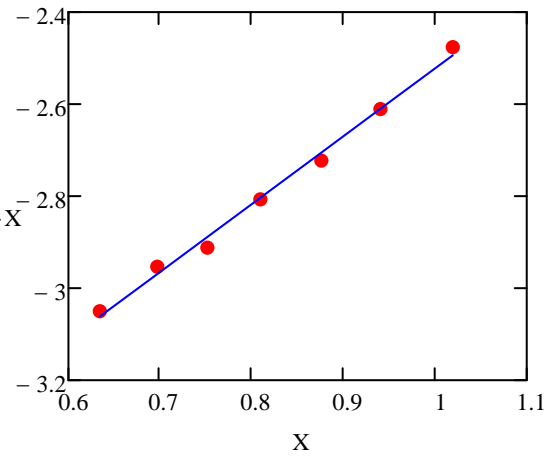
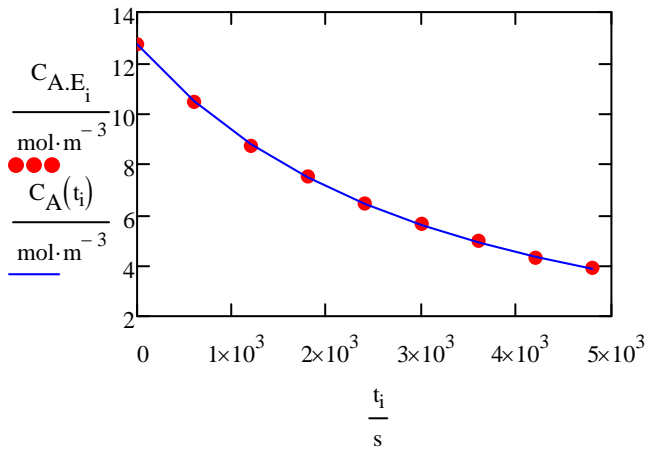
$$r_{A.E_j} := \frac{C_{A.E_{j+1}} - C_{A.E_{j-1}}}{t_{j+1} - t_{j-1}}$$

$$(-r_{A.E}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 3.341 \\ 2.45 \\ 1.893 \\ 1.559 \\ 1.225 \\ 1.114 \\ 0.891 \end{pmatrix} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

$$X_{j-1} := \log\left(\frac{C_{A,E_j}}{\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}}\right) \quad Y_{j-1} := \log\left(\frac{-r_{A,E_j}}{\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}\right)$$

$$\text{sl} := \text{slope}(X, Y) = 1.475$$

$$\text{int} := \text{intercept}(X, Y) = -3.997$$



$$n := \text{sl} = 1.475$$

$$k := 10^{\text{int}} = 1.007 \times 10^{-4}$$

$$r_A(C_A) := \left[k \cdot \left(\frac{C_A}{\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}} \right)^n \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3\cdot\text{s}} \right]$$

$$\varepsilon_A := \frac{3-1}{1} = 2$$

$$X_{A,f} := 0.8$$

$$C_{A0} := \frac{P_0}{R \cdot T} = 26.729 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$C_{A,f} := \frac{1 - X_{A,f}}{1 + \varepsilon_A \cdot X_{A,f}} \cdot C_{A0} = 2.056 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\tau_{\text{CSTR}} := \frac{C_{A0} \cdot X_{A,f}}{-r_A(C_{A,f})} = 7.335 \times 10^4 \text{ s}$$

$$\tau_{\text{PFR}} := C_{A0} \left(\int_0^{X_{A,f}} \frac{1}{-r_A \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A \cdot X_A} \cdot C_{A0} \right)} dX_A \right) = 1.53 \times 10^4 \text{ s}$$

Problema 2. In un reattore batch, in cui si carica all'inizio A puro, si studia l'evoluzione di una reazione reversibile del primo ordine del tipo: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$ per la quale sono disponibili le informazioni termodinamiche

ΔH_{298} e ΔG_{298} . Il calore specifico è uguale per tutti i composti, è indipendente dalla temperatura e vale C_p . Un esperimento condotto a temperatura T_1 per un tempo t_1 ha dato nel batch una conversione pari a X_{A1} , un esperimento condotto a temperatura T_2 per un tempo t_2 ha dato nel batch una conversione pari a X_{A2} .

1. Determinare le costanti utili ad esprimere la cinetica della reazione in funzione della temperatura. La reazione viene fatta avvenire in un CSTR ideale adiabatico, costruito con materiali che sono compatibili con la reazione per temperature non superiori a T_{max} . Il tempo di riempimento per tale reattore sia τ e la temperatura di alimentazione della miscela reagente, costituita da A puro, sia T_0 .

2. Determinare, se esiste, un punto operativo *di interesse pratico* per tale reattore (X_{Ae} e T).

Dati $\Delta H_{298} = -2.2 \cdot 10^5$ J/mol, $\Delta G_{298} = -1.4 \cdot 10^5$ J/mol, $C_p = 0.63$ kJ/molK, $T_1 = 600$ K, $t_1 = 1$ ora, $X_{A1} = 0.323$, $T_2 = 650$ K, $t_2 = 1$ ora, $X_{A2} = 0.738$, $T_{max} = 700$ K, $\tau = 1800$ s, $T_0 = 500$ K.

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &:= -2.2 \cdot 10^5 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}} & \Delta G_{298} &:= -1.4 \cdot 10^5 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}} & T_1 &:= 600 \cdot \text{K} & t_1 &:= 1 \cdot \text{hr} & X_{A1} &:= 0.323 \\ & & & & T_2 &:= 650 \cdot \text{K} & t_2 &:= 1 \cdot \text{hr} & X_{A2} &:= 0.738 \\ & & \text{kJ} &:= 10^3 \cdot \text{J} & C_p &:= 0.63 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} & & & & \\ T_{rif} &:= 298 \cdot \text{K} & R &:= 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} & \tau &:= 1800 \cdot \text{s} & T_0 &:= 500 \cdot \text{K} & T_{max} &:= 700 \cdot \text{K} \end{aligned}$$

$$K_{298} := \exp\left(\frac{-\Delta G_{298}}{R \cdot T_{rif}}\right) = 3.473 \times 10^{24} \quad K_C(T) := K_{298} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_{298}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{rif}}\right)\right] \quad X_{Ae}(T) := \frac{K_C(T)}{1 + K_C(T)}$$

Risolvendo il batch con reazione reversibile del primo ordine

$$k_{1.1} := -\frac{X_{Ae}(T_1)}{t_1} \cdot \ln\left(1 - \frac{X_{A1}}{X_{Ae}(T_1)}\right) = 1.084 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{s}} \quad k_{1.2} := -\frac{X_{Ae}(T_2)}{t_2} \cdot \ln\left(1 - \frac{X_{A2}}{X_{Ae}(T_2)}\right) = 3.721 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{s}}$$

$$\frac{k_{1.1}}{k_{1.2}} = \frac{k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T_1}\right)}{k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T_2}\right)} \quad \text{risolvendo} = \quad E_1 := \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{k_{1.1}}{k_{1.2}}\right)}{T_1 - T_2} = 8.002 \times 10^4 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{298} = E_1 - E_2 \quad E_2 := E_1 - \Delta H_{298} = 3 \times 10^5 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$k_{1.1} = k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T_1}\right) \quad k_{10} := \frac{k_{1.1}}{\exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T_1}\right)} = 1.002 \times 10^3 \frac{1}{\text{s}}$$

$$K_C(T) = \frac{k_1(T)}{k_2(T)} = \frac{k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T}\right)}{k_{20} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot T}\right)} \quad \text{per } T = T_1 \quad k_{20} := \frac{\left(k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T_1}\right)\right)}{K_C(T_1) \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot T_1}\right)} = 1.057 \times 10^{17} \frac{1}{\text{s}}$$

quindi la cinetica sarà $k_1(T) := k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T}\right)$ $k_2(T) := k_{20} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot T}\right)$

$$k_{10} = 1.002 \times 10^3 \frac{1}{s}$$

$$E_1 = 8.002 \times 10^4 \frac{J}{mol}$$

$$k_{20} = 1.057 \times 10^{17} \frac{1}{s}$$

$$E_2 = 3 \times 10^5 \frac{J}{mol}$$

Bilancio di materia $\tau = \frac{X_{Af}}{k_1(T) \cdot (1 - X_{Af}) - k_2(T) \cdot X_{Af}}$

volendo si può ottenere la X_{Af} :

$$X_{Af} = \frac{\tau \cdot k_1(T)}{\tau \cdot (k_1(T) + k_2(T)) + 1}$$

Bilancio di energia $X_{Af} \cdot (-\Delta H_{298}) = C_P \cdot (T - T_0)$

da cui

$$X_{Af} = \frac{C_P \cdot (T - T_0)}{-\Delta H_{298}}$$

Valore di primo tentativo (da scegliere con cura) $T := 630 \cdot K$

Given $\tau = \frac{C_P \cdot (T - T_0)}{-\Delta H_{298}}$

$$k_1(T) \cdot \left[1 - \frac{C_P \cdot (T - T_0)}{-\Delta H_{298}} \right] - k_2(T) \cdot \frac{C_P \cdot (T - T_0)}{-\Delta H_{298}}$$

$$600 \cdot K < T < 700 \cdot K$$

$$T^\circ := \text{Minerr}(T) = 660.858 \text{ K}$$

$$X^\circ_{Af} := \frac{C_P \cdot (T^\circ - T_0)}{-\Delta H_{298}} = 0.461$$

Attenzione: schemi iterativi semplici NON convergono!

$T := 400 \cdot K, 401 \cdot K \dots 900 \cdot K$

