

Reattori Chimici
Anno Accademico 2011-2012

Cognome	Nome	Matricola	Firma

Problema 1. Uno schema in serie di reazioni elementari e monomolecolari del tipo $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ viene fatto avvenire in condizioni isoterme in un batch da laboratorio a volume costante, in cui al tempo zero si introduce una soluzione contenente solo A , con concentrazione C_{A0} . Dopo un certo tempo nel reattore si trovano tutti i composti chimici, a concentrazione C_A , C_B e C_C . Calcolare:

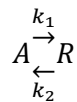
1. La concentrazione C_C e il rapporto tra le costanti cinetiche k_2/k_1 .

La stessa reazione deve essere condotta su scala industriale in un reattore continuo a volume costante e alla stessa temperatura del reattore da laboratorio, operante in modo da massimizzare la produzione di B . Calcolare:

2. La conversione frazionaria di A , X_A , e la resa frazionaria totale di B , Φ_B , se si opera con un CSTR;
3. La conversione frazionaria di A , X_A , e la resa frazionaria totale di B , Φ_B , se si opera con un PFR.

Dati. $C_{A0} = 4$ mol/L, $C_A = 0.94$ mol/L, $C_B = 2.8$ mol/L.

Problema 2. Una reazione chimica reversibile endotermica, che evolve senza variazione della densità come conseguenza della variazione di numero di moli ($\varepsilon_A = 0$)



deve essere condotta in una coppia di CSTR adiabatici, per ottenere un grado di conversione finale X_{Af} . La temperatura di alimentazione della miscela, a portata volumetrica \dot{V} e costituita da una soluzione acquosa di A di concentrazione C_{A0} , è T_0 , il calore specifico è uguale per tutti i composti, è indipendente dalla temperatura e vale C_p , le costanti cinetiche della reazione diretta ed inversa sono esprimibili con la legge di Arrhenius. Il primo reattore ha volume V_1 , all'uscita dal primo reattore la miscela viene riscaldata nuovamente fino alla temperatura T_0 .

Calcolare:

1. Il grado di conversione ottenuto nel primo reattore e la temperatura finale della miscela reagita;
2. Il calore da fornire nello scambiatore intermedio;
3. Il volume del secondo reattore e la temperatura finale della miscela.

Dati. $X_{Af} = 0.8$, $k_{10} = 30$ 1/s, $E_1 = 2.3 \cdot 10^4$ J/mol, $\Delta H_{298} = 1.30 \cdot 10^4$ J/mol, $\Delta G_{298} = 1.07 \cdot 10^4$ J/mol,

$C_p = 0.5$ kJ/mol·K, $T_0 = 400$ K, $V_1 = 5$ m³, $\dot{V} = 2$ m³/s, $C_{A0} = 1$ mol/L.

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

Problema 1. Una reazione in serie elementare e monomolecolare del tipo $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ viene fatta avvenire in condizioni isoterme in un batch da laboratorio a volume costante, in cui al tempo zero si introduce una miscela contenente solo A , con concentrazione C_{A0} . Dopo un certo tempo nel reattore si trovano tutti i composti chimici, a concentrazione C_A , C_B e C_C . Calcolare:

1. La concentrazione C_C e il rapporto tra le costanti cinetiche k_2/k_1 .

La stessa reazione deve essere condotta su scala industriale in un reattore continuo a volume costante e alla stessa temperatura del reattore da laboratorio, operante in modo da massimizzare la produzione di B . Calcolare:

2. La conversione frazionaria di A , X_A , e la resa frazionaria totale di B , Φ_B , se si opera con un CSTR;
3. La conversione frazionaria di A , X_A , e la resa frazionaria totale di B , Φ_B , se si opera con un PFR.

Dati. $C_{A0} = 4 \text{ mol/L}$, $C_A = 1 \text{ mol/L}$, $C_B = 2.8 \text{ mol/L}$

$$C_{A0} := 4 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad C_A := 0.94 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad C_B := 2.8 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$y_{\text{Rpfr}}(X_A, p) := \text{if} \left[p = 1, -(1 - X_A) \cdot \ln(1 - X_A), \frac{1}{1 - p} \cdot \left[(1 - X_A)^p - (1 - X_A) \right] \right] \quad y_{\text{Rm}}(X_A, p) := \frac{(1 - X_A) \cdot X_A}{(1 - X_A) + p \cdot X_A}$$

cinetica in un batch, PFR cinetica in un CSTR

$$X_A := 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} = 0.765 \quad \frac{C_B}{C_{A0}} = 0.7$$

valori di primo tentativo $p := 1$

Given $y_{\text{Rpfr}}(X_A, p) = \frac{C_B}{C_{A0}}$ $p := \text{Minerr}(p) = 0.1$ Oppure dal grafico di pagina 183

$$\left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{C_B}{C_{A0}} \right) = 0.065 \quad C_C := C_{A0} - C_A - C_B = 0.26 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

condizioni di velocità massima in un CSTR per $p = 0.1$ oppure dal grafico di pagina 185 (attenzione!)

$$X_A^\circ := 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{p}}} = 0.759 \quad y_{\text{Rm.max}} := \frac{1}{(\sqrt{p} + 1)^2} = 0.577 \quad y_{\text{Rm}}(X_A^\circ, p) = 0.577$$

$$C_A := C_{A0} \cdot (1 - X_A^\circ) = 0.962 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad C_B := y_{\text{Rm.max}} \cdot C_{A0} = 2.307 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_C := C_{A0} - C_A - C_B = 0.731 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \Phi_{B, \text{CSTR}} := \frac{C_B}{C_{A0} - C_A} = 0.759$$

condizioni di velocità massima in un PFR per $p = 0.1$ oppure dal grafico di pagina 183

$$k_1 \tau^\circ(p) := \text{if} \left(p = 1, 1, \frac{1}{p - 1} \cdot \ln(p) \right) \quad k_1 \tau^\circ(p) = 2.556$$

$$X_A^\circ := 1 - \exp(-k_1 \tau^\circ(p)) = 0.922 \quad y_{\text{Rpfr.max}} := \left(\frac{1}{p} \right)^{p-1} = 0.774 \quad y_{\text{Rpfr}}(X_A^\circ, p) = 0.774$$

$$C_A := C_{A0} \cdot (1 - X_A^\circ) = 0.311 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad C_B := y_{\text{Rpfr.max}} \cdot C_{A0} = 3.095 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_C := C_{A0} - C_A - C_B = 0.594 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \Phi_{B, \text{PFR}} := \frac{C_B}{C_{A0} - C_A} = 0.839$$

Problema 2. Una reazione chimica reversibile endotermica, che evolve senza variazione della densità come conseguenza della variazione di numero di moli ($\varepsilon_A = 0$)



deve essere condotta in una coppia di CSTR adiabatici, per ottenere un grado di conversione finale X_{Af} . La temperatura di alimentazione della miscela, a portata volumetrica \dot{V} e costituita da una soluzione acquosa di A di concentrazione C_{A0} , è T_0 , il calore specifico è uguale per tutti i composti, è indipendente dalla temperatura e vale C_p , le costanti cinetiche della reazione diretta ed inversa sono esprimibili con la legge di Arrhenius. Il primo reattore ha volume V_1 , all'uscita dal primo reattore la miscela viene riscaldata nuovamente fino alla temperatura T_0 .

Calcolare:

1. Il grado di conversione ottenuto nel primo reattore e la temperatura finale della miscela reagita;
2. Il calore da fornire nello scambiatore intermedio;
3. Il volume del secondo reattore e la temperatura finale della miscela.

Dati. $X_{Af} = 0.8$, $k_{10} = 30 \text{ 1/s}$, $E_1 = 2.3 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$, $\Delta H_{298} = 1.30 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$, $\Delta G_{298} = 1.57 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$, $C_p = 0.5 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$, $T_0 = 400 \text{ K}$, $V_1 = 5 \text{ m}^3$, $\dot{V} = 2 \text{ m}^3/\text{s}$, $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$.

$$k_{10} := 30 \cdot \text{s}^{-1} \quad E_1 := 2.3 \cdot 10^4 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \Delta H^\circ := 1.3 \cdot 10^4 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \Delta G^\circ := 1.07 \cdot 10^4 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad T_0 := 400 \cdot \text{K} \quad C_p := 500 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$R := 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \quad k_1(T) := k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot T}\right) \quad T^\circ := 298 \text{ K} \quad V_1 := 5 \cdot \text{m}^3 \quad V_p := 2 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \quad C_{A0} := 1 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\Delta H^\circ = E_1 - E_2 \quad E_2 := E_1 - \Delta H^\circ = 1 \times 10^4 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\frac{k_{10}}{k_{20}} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{R \cdot T^\circ}\right) \quad k_{20} := k_{10} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{R \cdot T^\circ}\right) = 11.856 \frac{1}{\text{s}}$$

$$k_2(T) := k_{20} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot T}\right)$$

$$X_{A1} := 0.4 \quad T_1 := 390$$

$$r_A(X_A, T) := -C_{A0} \left[k_1(T) \cdot (1 - X_A) - k_2(T) \cdot X_A \right]$$

Given $\frac{V_1}{V_p} = \frac{C_{A0} \cdot X_{A1}}{-r_A(X_{A1}, T_1 \cdot \text{K})} \quad X_{A1} = \frac{C_p \cdot (T_1 \cdot \text{K} - T_0)}{-\Delta H^\circ} \quad 0 < X_{A1} < 1 \quad 0 < T_1 < 500$

$$\left(\frac{X_{A1}}{T_{1K}} \right) := \text{Minerr}(X_{A1}, T_1) \quad T_{1K} := T_1 \cdot \text{K} \quad X_{A1} = 0.029 \quad T_1 = 399.246 \text{ K}$$

$$V_2 := 10 \quad T_2 := 300 \quad Q := [V_p \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_{A1}) + V_p \cdot C_{A0} \cdot X_{A1}] C_p \cdot (T_0 - T_1) = 0.754 \cdot \text{MW}$$

Given $\frac{V_2 \cdot \text{m}^3}{V_p} = \frac{C_{A0} \cdot (X_{Af} - X_{A1})}{-r_A(X_{Af}, T_2 \cdot \text{K})} \quad X_{Af} - X_{A1} = \frac{C_p \cdot (T_2 \cdot \text{K} - T_0)}{-\Delta H^\circ} \quad \left(\frac{V_2}{T_{2K}} \right) := \text{Minerr}(V_2, T_2) = \left(\frac{8.862}{399.636} \right)$

$$V_{2K} := V_2 \cdot \text{m}^3 \quad T_{2K} := T_2 \cdot \text{K} \quad V_2 = 8.862 \cdot \text{m}^3 \quad T_2 = 399.636 \text{ K}$$

Attenzione. Per risolvere i sistemi, schemi iterativi semplici NON funzionano. Ad esempio:

Schema iterativo sul primo CSTR (3 equazioni in 3 incognite)

Equazione cinetica (1)

$$r_A(X_A, T) = C_{A0} \cdot [k_1(T) \cdot (1 - X_A) - k_2(T) \cdot X_A]$$

Bilancio di energia (2)

$$X_{A1} = \frac{C_P \cdot (T_1 - T_0)}{-\Delta H^\circ}$$

Bilancio di materia (3)

$$\frac{V_1}{V_p} = \frac{C_{A0} \cdot X_{A1}}{-r_A(X_{A1}, T_1)}$$

Ricavo T.1 da (2) $T_1 = \frac{C_P \cdot T_0 - X_{A1} \cdot \Delta H^\circ}{C_P}$ (2) E ricavo X.A1 da (3) $X_{A1} = \frac{V_1}{V_p} \cdot \frac{-r_A(X_{A1}, T_1)}{C_{A0}}$ (3)

Calcolo: impongo X.A1, calcolo T.1 da (2'), calcolo r.A da (1) e calcolo X.A1 da (3'). Eventualmente re-itero

$X_{A1} := 0.1$	$T_{11} := \frac{C_P \cdot T_0 - X_{A1} \cdot \Delta H^\circ}{C_P} = 397.4 \text{ K}$	$r_A(X_{A1}, T_1) = 31.885 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$
$X_{A1} := \frac{V_1}{V_p} \cdot \frac{-r_A(X_{A1}, T_1)}{C_{A0}} = -0.08$	$T_{11} := \frac{C_P \cdot T_0 - X_{A1} \cdot \Delta H^\circ}{C_P} = 402.073 \text{ K}$	$r_A(X_{A1}, T_1) = -80.746 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$
$X_{A1} := \frac{V_1}{V_p} \cdot \frac{-r_A(X_{A1}, T_1)}{C_{A0}} = 0.202$	$T_{11} := \frac{C_P \cdot T_0 - X_{A1} \cdot \Delta H^\circ}{C_P} = 394.751 \text{ K}$	$r_A(X_{A1}, T_1) = 92.034 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$
$X_{A1} := \frac{V_1}{V_p} \cdot \frac{-r_A(X_{A1}, T_1)}{C_{A0}} = -0.23$	$T_{11} := \frac{C_P \cdot T_0 - X_{A1} \cdot \Delta H^\circ}{C_P} = 405.982 \text{ K}$	$r_A(X_{A1}, T_1) = -181.509 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$
$X_{A1} := \frac{V_1}{V_p} \cdot \frac{-r_A(X_{A1}, T_1)}{C_{A0}} = 0.454$	$T_{11} := \frac{C_P \cdot T_0 - X_{A1} \cdot \Delta H^\circ}{C_P} = 388.202 \text{ K}$	$r_A(X_{A1}, T_1) = 229.597 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$

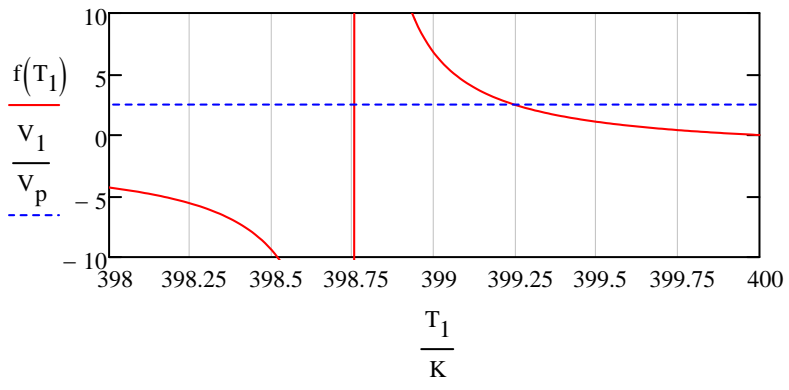
NON CONVERGE! Allora, sostituiamo (1) e (2) in (3), otteniamo una equazione nella sola incognita T.1 e risolviamo (per tentativi):

$$T_{11} := 390 \cdot \text{K}$$

Given $\frac{V_1}{V_p} = \frac{C_{A0} \cdot \frac{C_P \cdot (T_1 - T_0)}{-\Delta H^\circ}}{\left[C_{A0} \cdot \left[k_1(T_1) \cdot \left[1 - \frac{C_P \cdot (T_1 - T_0)}{-\Delta H^\circ} \right] - k_2(T_1) \cdot \frac{C_P \cdot (T_1 - T_0)}{-\Delta H^\circ} \right] \right]}$ $T_{11} := \text{Minerr}(T_1) = 387.27 \text{ K}$

$$f(T_1) := \frac{C_{A0} \cdot \frac{C_P \cdot (T_1 - T_0)}{-\Delta H^\circ}}{\left[C_{A0} \cdot \left[k_1(T_1) \cdot \left[1 - \frac{C_P \cdot (T_1 - T_0)}{-\Delta H^\circ} \right] - k_2(T_1) \cdot \frac{C_P \cdot (T_1 - T_0)}{-\Delta H^\circ} \right] \right]}$$

$T_{11} := 390 \cdot \text{K}, 390.01 \cdot \text{K}.. 400 \cdot \text{K}$



$$T_1 := 399.25 \cdot K \quad X_{\Delta} := \frac{C_P \cdot (T_1 - T_0)}{-\Delta H^\circ} = 0.029$$