

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 . Le evoluzioni delle concentrazioni di A e di B vengono misurate nel tempo e sono riportate nella tabella dei dati (in neretto le condizioni di massima produzione di B).

Calcolare:

1. La costante cinetica k_1 ,
2. La costante cinetica k_2 .

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 . Il reattore continuo è alimentato con una soluzione contenente solo A , a concentrazione C_{A0} . Calcolare:

3. Le concentrazioni di A , B e C presenti nel reattore continuo.

Dati. $C_{A0} = 3$ mol/L (nell'alimentazione del reattore continuo),

t, s	0	60	120	180	240	256	300	360	420	480	540	600
$C_A, \text{ mol/L}$	1.000	0.549	0.301	0.165	0.091	0.077	0.050	0.027	0.015	0.008	0.004	0.003
$C_B, \text{ mol/L}$	0.000	0.437	0.651	0.744	0.773	0.774	0.768	0.745	0.713	0.678	0.643	0.607

Problema 2. Una reazione reversibile del primo ordine $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ viene studiata in un batch da laboratorio, ottenendo i risultati riassunti nella tabella dei dati. Ipotizzando valida la legge di Arrhenius per descrivere la cinetica delle reazioni diretta ed inversa dalla temperatura, calcolare:

1. Le costanti utili a descrivere la dipendenza della cinetica dalla temperatura (k_{10} , E_1 , k_{20} , E_2).

La reazione deve essere condotta su scala industriale in un PFR, un tubo di diametro interno D , la cui parete è mantenuta a temperatura T_w mediante un fluido refrigerante (il coefficiente di scambio di calore sia U). Il PFR è alimentato con una soluzione contenente solo il componente A , ad una concentrazione iniziale C_{A0} , con portata volumetrica \dot{V} , a temperatura T_0 , e si vuole ottenere una conversione finale X_{Af} . I calori specifici dei composti sono indipendenti dalla temperatura e valgono C_{pA} e C_{pB} . Calcolare:

2. Il volume del reattore,
3. La temperatura della miscela reagita all'uscita del reattore.

Dati. $X_{Af} = 0.3$, $C_{pA} = 0.7$ kJ/mol·K, $C_{pB} = 0.5$ kJ/mol·K, $T_0 = 300$ K, $T_{rif} = 300$ K, $T_w = 350$ K, $\dot{V} = 20$ litri/s, $C_{A0} = 3$ mol/L, $D = 5$ cm, $U = 1000$ W/m²K.

Esperimento	T, K	$C_{A0}, \text{ mol/L}$	$C_{B0}, \text{ mol/L}$	$t, \text{ min}$	$C_A, \text{ mol/L}$
1	300	1.0	0.2	10	0.7502
2	300	1.0	0.2	20	0.5638
3	340	2.0	0.2	10	0.9217
4	340	2.0	0.2	20	0.8870

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

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 . Le evoluzioni delle concentrazioni di A e di B vengono misurate nel tempo e sono riportate nella tabella dei dati (in neretto le condizioni di massima produzione di B). Calcolare:

1. La costante cinetica k_1 ,
2. La costante cinetica k_2 .

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 . Il reattore continuo è alimentato con una soluzione contenente solo A , a concentrazione C_{A0} . Calcolare:

3. Le concentrazioni di A , B e C presenti nel reattore continuo.

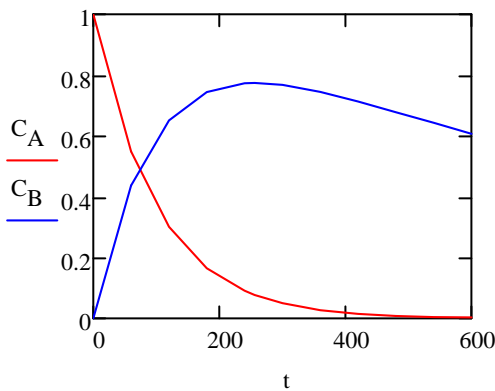
Dati. $C_{A0} = 3 \text{ mol/L}$ (nell'alimentazione del reattore continuo),

$t \text{ s}$	0	60	120	180	240	256	300	360	420	480	540	600
$C_A, \text{ mol/L}$	1.000	0.549	0.301	0.165	0.091	0.077	0.050	0.027	0.015	0.008	0.004	0.003
$C_B, \text{ mol/L}$	0.000	0.437	0.651	0.744	0.773	0.774	0.768	0.745	0.713	0.678	0.643	0.607

ORIGIN:= 1 i:= 1..12

$$t_i := C_{A_i} := C_{B_i} :=$$

0	1	0
60	0.549	0.437
120	0.301	0.651
180	0.165	0.744
240	0.091	0.773
256	0.077	0.774
300	0.050	0.768
360	0.027	0.745
420	0.015	0.713
480	0.008	0.678
540	0.004	0.643
600	0.003	0.607



$$C_{A0} := C_{A_1} = 1 \quad C_{B,\text{max}} := C_{B_6} = 0.774$$

$$t_{\text{max}} := t_6 = 256$$

essendo $C_A(t) = C_{A0} \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$

$$X := t \quad Y_i := -\ln\left(\frac{C_{A_i}}{C_{A0}}\right)$$

$$k_1 := \text{slope}(X, Y) = 9.943 \times 10^{-3}$$

$$k_2 := 0.5 \cdot k_1 \quad \text{valore di primo tentativo}$$

eq. 51 p. 62

Given $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \cdot \frac{1}{k_2 - k_1} = t_{\text{max}}$ $k_2 := \text{Minerr}(k_2) = 1.01 \times 10^{-3}$

$$\pi = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_2}{k_1} = 0.102 \quad \text{approssimativamente } p := 0.1$$

condizioni di velocità massima in un CSTR per $p = 0.1$

$$X_A^\circ := 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{p}}} = 0.76$$

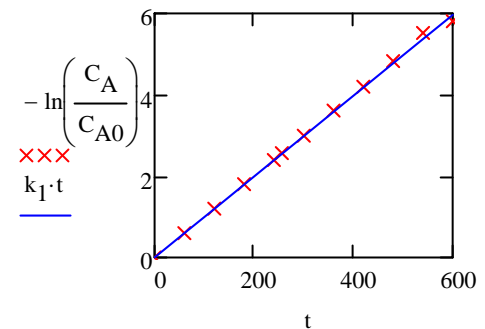
$$y_{B,\text{max}} := \frac{1}{(\sqrt{p} + 1)^2} = 0.577$$

$$C_{A0} := 3 \quad \text{nel CSTR}$$

$$C_A := C_{A0} \cdot (1 - X_A^\circ) = 0.721$$

$$C_B := y_{B,\text{max}} \cdot C_{A0} = 1.732$$

$$C_C := C_{A0} - C_A - C_B = 0.548$$



oppure dal grafico di pagina 185 (attenzione!)

Problema 2. Una reazione reversibile del primo ordine $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ viene studiata in un batch da laboratorio,

ottenendo i risultati riassunti nella tabella dei dati. Ipotezzando valida la legge di Arrhenius per descrivere la cinetica delle reazioni diretta ed inversa dalla temperatura, calcolare:

1. Le costanti utili a descrivere la dipendenza della cinetica dalla temperatura (k_{10}, E_1, k_{20}, E_2).

La reazione deve essere condotta su scala industriale in un PFR, un tubo con diametro interno D , la cui parete è mantenuta a temperatura T_w mediante un fluido refrigerante (il coefficiente di scambio di calore sia U). Il PFR è alimentato con una soluzione contenente solo il componente A , ad una concentrazione iniziale C_{A0} , con portata volumetrica \dot{V} , a temperatura T_0 , e si vuole ottenere una conversione finale X_{Af} . I calori specifici dei composti sono indipendente dalla temperatura e valgono C_{pA} e C_{pB} . Calcolare:

2. Il volume del reattore,

3. La temperatura della miscela reagita all'uscita del reattore.

Dati. $X_{Af} = 0.3$, $C_{pA} = 0.7$ kJ/mol·K, $C_{pB} = 0.5$ kJ/mol·K, $T_0 = 300$ K, $T_{rif} = 300$ K, $T_w = 350$ K, $\dot{V} = 20$ litri/s, $C_{A0} = 3$ mol/L, $D = 5$ cm, $U = 1000$ W/m²K.

Esperimento	T, K	C_{A0} , mol/L	C_{B0} , mol/L	t, min	C_A , mol/L
1	300	1.0	0.2	10	0.7502
2	300	1.0	0.2	20	0.5638
3	340	2.0	0.2	10	0.9217
4	340	2.0	0.2	20	0.8870

$$T_1 := 300 \quad C_{A0.1} := 1 \quad C_{B0.1} := 0.2 \quad M_1 := \frac{C_{B0.1}}{C_{A0.1}} = 0.2 \quad t_1 := 10 \quad C_{A.1} := 0.7502 \quad X_{A1} := 1 - \frac{C_{A.1}}{C_{A0.1}} = 0.2498$$

$$T_2 := 300 \quad C_{A0.2} := 1 \quad C_{B0.2} := 0.2 \quad M_2 := \frac{C_{B0.2}}{C_{A0.2}} = 0.2 \quad t_2 := 20 \quad C_{A.2} := 0.5638 \quad X_{A2} := 1 - \frac{C_{A.2}}{C_{A0.2}} = 0.4362$$

$$T_3 := 340 \quad C_{A0.3} := 2 \quad C_{B0.3} := 0.2 \quad M_3 := \frac{C_{B0.3}}{C_{A0.3}} = 0.1 \quad t_3 := 10 \quad C_{A.3} := 0.9217 \quad X_{A3} := 1 - \frac{C_{A.3}}{C_{A0.3}} = 0.5392$$

$$T_4 := 340 \quad C_{A0.4} := 2 \quad C_{B0.4} := 0.2 \quad M_4 := \frac{C_{B0.4}}{C_{A0.4}} = 0.1 \quad t_4 := 20 \quad C_{A.4} := 0.8870 \quad X_{A4} := 1 - \frac{C_{A.4}}{C_{A0.4}} = 0.5565$$

Batch con reazione reversibile del primo ordine $-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = \frac{M+1}{M+X_{Ae}} \cdot k_1 \cdot t$ eq. 54, p. 64 $k_2 = k_1 \cdot \frac{1 - X_{Ae}}{M + X_{Ae}}$

Per ogni coppia (1,2 e 3,4) di esperimenti a diverse temperature si può risolvere un sistema ottenuto scrivendo due volte l'eq. 54 per i due esperimenti, nelle incognite k_1 e X_{Ae} .

Dall'eq. 54 scritta per l'esperimento 1 si ha $k_1 = -\ln\left(1 - \frac{X_{A1}}{X_{Ae}}\right) \cdot \frac{(M + X_{Ae})}{[t_1 \cdot (M + 1)]}$

Sostituendo nell'eq. 54 scritta per l'esperimento 2 si ha (con un po' di semplificazioni) l'equazione nel blocco Given che può essere risolta per X_{Ae}

$$X_{Ae} := 0.5 \quad \text{Given} \quad \ln\left(1 - \frac{X_{A2}}{X_{Ae}}\right) = \ln\left(1 - \frac{X_{A1}}{X_{Ae}}\right) \cdot \frac{t_2}{t_1} \quad X_{Ae.12} := \text{Minerr}(X_{Ae}) = 0.9842$$

Cioè X_{Ae} , k_1 e k_2 alla temperatura T.1 $k_{1.12} := -\ln\left(1 - \frac{X_{A1}}{X_{Ae.12}}\right) \cdot \frac{(M_1 + X_{Ae.12})}{[t_1 \cdot (M_1 + 1)]} = 0.0289$ $k_{2.12} := k_{1.12} \cdot \frac{1 - X_{Ae.12}}{M_1 + X_{Ae.12}} = 3.848 \times 10^{-4}$

Ripetendo la procedura per gli esperimenti 3 e 4 si ha

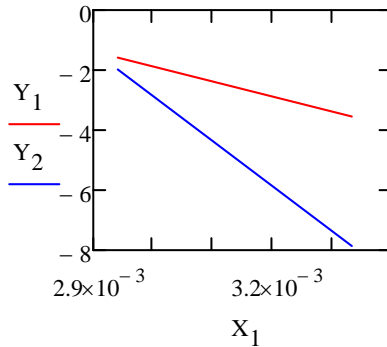
$$X_{Ae} := 0.56 \quad \text{Given} \quad \ln\left(1 - \frac{X_{A4}}{X_{Ae}}\right) = \ln\left(1 - \frac{X_{A3}}{X_{Ae}}\right) \cdot \frac{t_4}{t_3} \quad X_{Ae.34} := \text{Minerr}(X_{Ae}) = 0.5571$$

Cioè X_{Ae} , k_1 e k_2 alla temperatura T.2 $k_{1.34} := -\ln\left(1 - \frac{X_{A3}}{X_{Ae.34}}\right) \cdot \frac{(M_3 + X_{Ae.34})}{[t_3 \cdot (M_3 + 1)]} = 0.2053$ $k_{2.34} := k_{1.34} \cdot \frac{1 - X_{Ae.34}}{M_3 + X_{Ae.34}} = 0.138$

j := 1..2 Fitting della legge di Arrhenius

$$X_{1j} := Y_{1j} := \quad Y_{2j} :=$$

T_1^{-1}	$\ln(k_{1,12})$	$\ln(k_{2,12})$
T_2^{-1}	$\ln(k_{1,34})$	$\ln(k_{2,34})$
T_3^{-1}		



$$k_{10} := \exp(\text{intercept}(X_1, Y_1)) = 5 \times 10^5$$

$$k_{20} := \exp(\text{intercept}(X_1, Y_2)) = 2.04 \times 10^{18}$$

$$E_1 := -\text{slope}(X_1, Y_1) = 5 \times 10^3$$

$$E_2 := -\text{slope}(X_1, Y_2) = 1.501 \times 10^4$$

$$k_{10} := k_{10} \cdot \frac{1}{\text{min}} \quad k_{20} := k_{20} \cdot \frac{1}{\text{min}} \quad E_{1K} := E_1 \cdot K \quad E_{2K} := E_2 \cdot K \quad R := 8.314 \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$$

$$k_{1K}(T) := k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{T}\right) \quad k_{2K}(T) := k_{20} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{T}\right) \quad \Delta H := (E_1 - E_2) \cdot R = -8.32 \times 10^4 \cdot \frac{J}{\text{mol}} \quad X_{Af} := 0.3$$

$$C_{A0} := 3 \cdot \frac{\text{mol}}{L} \quad V_p := 20 \cdot \frac{\text{liter}}{s} \quad C_{PA} := 700 \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \quad C_{PB} := 500 \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \quad T_0 := 300 \cdot K \quad D := 5 \cdot \text{cm} \quad U := 1000 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

$$T_w := 350 \cdot K \quad T_{rif} := T_0$$

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

$$dX_A(T, X_A) := \frac{-r_A(T, X_A)}{C_{A0} \cdot V_p} \quad d\alpha(T, X_A) := [-r_A(T, X_A) \cdot (-\Delta H)] + U \cdot (T_w - T) \cdot \frac{4}{D}$$

$$\Sigma n C_p(X_A) := [V_p \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_A) \cdot C_{PA} + V_p \cdot C_{A0} \cdot X_A \cdot C_{PB}] \quad T_m(\alpha, X_A) := T_{rif} + \frac{\alpha}{\Sigma n C_p(X_A)}$$

$$X_{A1} := 0 \quad \alpha_1 := 0 \quad j := 2..50 \quad \Delta V := 100 \cdot \text{liter} \quad V_{m1} := 0 \cdot \text{liter} \quad V_j := j \cdot \Delta V \quad T_{m1} := T_0$$

$$\begin{pmatrix} X_{A_j} \\ \alpha_j \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} X_{A_{j-1}} \\ \alpha_{j-1} \end{pmatrix} + \Delta V \cdot \begin{pmatrix} dX_A(T_m(\alpha_{j-1} \cdot W, X_{A_{j-1}}), X_{A_{j-1}}) \\ d\alpha(T_m(\alpha_{j-1} \cdot W, X_{A_{j-1}}), X_{A_{j-1}}) \cdot \frac{1}{W} \end{pmatrix}$$

$$T_j := T_m(\alpha_j \cdot W, X_{A_j}) \quad t(x_a) := \text{linterp}(X_A, T, x_a) \quad v(x_a) := \text{linterp}(X_A, V, x_a)$$

$$V_{PFR} := v(X_{Af}) = 3.616 \times 10^3 L$$

$$T_{fin} := t(X_{Af}) = 352.836 K$$

