

**Reattori Chimici Alimentari**  
**Anno Accademico 2016-2017**

Cognome	Nome	Matricola	Firma

**Problema 1.** Per la reazione chimica reversibile elementare esotermica  $A \rightleftharpoons R$  le costanti cinetiche per la reazione diretta ed inversa ( $k_{10}$ ,  $E_2$ ,  $k_{20}$  e  $E_2$ ) sono note. La reazione evolve senza provocare variazioni di volume, il calore specifico è uguale per tutti i composti,  $C_p$ , ed è indipendente dalla temperatura. Il reagente  $A$  puro è disponibile alla temperatura iniziale  $T_0$ , con portata  $\dot{V}_0$  e concentrazione iniziale  $C_{A0}$ . Per realizzare un PFR, nel quale realizzare una conversione totale  $X_{Af}$ , è disponibile una tubazione di diametro interno  $D$ . Calcolare:

1. La lunghezza necessaria nel caso di PFR adiabatico;
2. La lunghezza necessaria nel caso il PFR sia raffreddato mantenendo la temperatura esterna della tubazione al valore  $T_W$ , e il coefficiente globale di scambio sia  $U$ ;
3. Nei due casi visti sopra, la temperatura di uscita dal reattore della miscela.

**Dati.**  $k_{10} = 1$  1/min;  $E_1 = 4000$  J/mol;  $k_{20} = 3$  1/min;  $E_2 = 18000$  J/mol;  $C_p = 80$  J/(mol·K),  
 $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{A0} = 5$  mol/m<sup>3</sup>,  $\dot{V}_0 = 2$  m<sup>3</sup>/ora,  $D = 15$  cm,  $X_{Af} = 80\%$ ,  $T_W = 50^\circ\text{C}$ ,  $U = 0.1$  W/(m<sup>2</sup>·K).

**Problema 2.** Una soluzione di un substrato  $S$ , a concentrazione iniziale  $C_{S0}$ , viene alimentata ad un CSTR ideale isoterma di laboratorio dove viene convertito per via enzimatica. Nel reattore, al variare della portata di alimentazione, si realizzano diversi tempi di riempimento, in corrispondenza dei quali si misura la concentrazione di  $S$ . In una seconda serie di esperimenti, alla alimentazione viene aggiunta una concentrazione  $C_{I0}$  di un composto che è in grado di inibire (parzialmente) la reazione enzimatica. I risultati di entrambe le serie di esperimenti sono riportati in tabella.

1. Diagrammare nel piano di Lineweaver-Burk (il piano  $1/C_S$  contro  $1/(-r_S)$ ) entrambe le serie di esperimenti, e determinare se il meccanismo di inibizione è competitivo o non-competitivo.
2. Ricavare le costanti cinetiche  $v_{max}$ ,  $K_M$  e  $K_I$ .
3. Calcolare il tempo di reazione in un reattore batch ideale isoterma, necessario per ottenere la conversione  $X_{Af}$  se l'alimentazione avviene a concentrazione iniziale di substrato  $C_{S0}$  e di inibitore  $5C_{I0}$ .

**Dati.**  $C_{S0} = 50$  mol/m<sup>3</sup>,  $C_{I0} = 20$  mol/m<sup>3</sup>,  $X_{Af} = 0.70$ .

$\tau$ , s	10	20	30	60	120
$C_S$ , mol/m <sup>3</sup> con $C_I = 0$	3.434	1.607	1.047	0.512	0.253
$C_S$ , mol/m <sup>3</sup> con $C_I = C_{I0}$	28.317	10.00	3.021	0.770	0.304

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

**Problema 1.** Per la reazione chimica reversibile elementare esotermica  $A \rightleftharpoons R$  le costanti cinetiche per la reazione diretta ed inversa ( $k_{10}$ ,  $E_1$ ,  $k_{20}$  e  $E_2$ ) sono note. La reazione evolve senza provocare variazioni di volume, il calore specifico è uguale per tutti i composti,  $C_P$ , ed è indipendente dalla temperatura. Il reagente  $A$  puro è disponibile alla temperatura iniziale  $T_0$ , con portata  $\dot{V}_0$  e concentrazione iniziale  $C_{A0}$ . Per realizzare un PFR, nel quale realizzare una conversione totale  $X_{Af}$ , è disponibile una tubazione di diametro interno  $D$ . Calcolare:

1. La lunghezza necessaria nel caso di PFR adiabatico;
2. La lunghezza necessaria nel caso il PFR sia raffreddato mantenendo la temperatura esterna della tubazione al valore  $T_W$ , e il coefficiente globale di scambio sia  $U$ ;
3. Nei due casi visti sopra, la temperatura di uscita dal reattore della miscela.

**Dati.**  $k_{10} = 1 \text{ 1/min}$ ;  $E_1 = 4000 \text{ J/mol}$ ;  $k_{20} = 3 \text{ 1/min}$ ;  $E_2 = 18000 \text{ J/mol}$ ;  $C_P = 80 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ,  
 $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{A0} = 5 \text{ mol/m}^3$ ,  $\dot{V}_0 = 2 \text{ m}^3/\text{ora}$ ,  $D = 15 \text{ cm}$ ,  $X_{Af} = 80\%$ ,  $T_W = 50^\circ\text{C}$ ,  $U = 0.1 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ .

$$k_{10} := 1 \cdot \frac{1}{\text{min}} \quad k_{20} := 3 \cdot \frac{1}{\text{min}} \quad E_1 := 4000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad E_2 := 18000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad C_{A0} := 5 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad C_P := 80 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$T_0 := 25^\circ\text{C} \quad \dot{V}_0 := 2 \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{hr}} \quad D := 15\text{-cm} \quad R_g := 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \quad T_W := 50^\circ\text{C} \quad U := 0.1 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\cdot\text{K}}$$

$$k_1(T) := k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{R_g \cdot T}\right) \quad k_2(T) := k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{R_g \cdot T}\right) \quad \Delta H := (E_1 - E_2) = -1.4 \times 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

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

$$T_{ad}(x) := \frac{-\Delta H \cdot x}{C_P} + T_0 \quad T_{ad}(X_{Af}) = 165^\circ\text{C} \quad r_A(T_{ad}(0), X_{Af}) = -3.179 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

$$L_1 := \frac{4}{\pi \cdot D^2} \cdot \left( \dot{V}_0 \cdot C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{1}{-r_A(T_{ad}(X_A), X_A)} dX_A \right) = 11.685\text{m}$$

$$n_{A0} := \dot{V}_0 \cdot C_{A0} = 2.778 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad dX_A(T, X_A) := \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot \frac{-r_A(T, X_A)}{n_{A0}} \quad \text{Bilancio di materia}$$

$$\sum n C_P(X_A) = n_{A0} \cdot (1 - X_A) \cdot C_P + n_{A0} \cdot X_A \cdot C_P = n_{A0} \cdot C_P \quad \text{dato che il C.P è uguale per tutti i composti, la capacità termica è indipendente da X.A}$$

$$dT(T, X_A) := \left[ -r_A(T, X_A) \cdot (-\Delta H) + U \cdot (T_W - T) \cdot \frac{4}{D} \right] \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot \frac{1}{(n_{A0} \cdot C_P)} \quad \text{Bilancio di energia}$$

$$\Delta z := 1\text{-cm} \quad z_0 := 0\text{-cm} \quad N := 2000$$

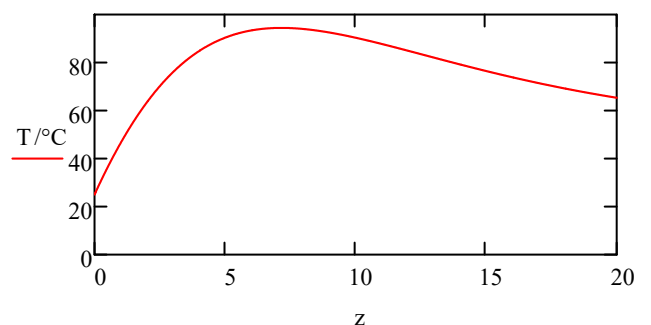
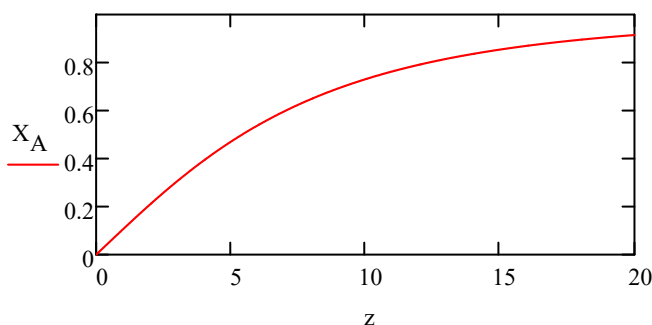
$$\begin{pmatrix} X_{A_0} \\ T_0 \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0 \\ T_0 \\ K \end{pmatrix} \quad i := 1..N \quad \begin{pmatrix} X_{A_i} \\ T_i \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} X_{A_{i-1}} \\ T_{i-1} \end{pmatrix} + \Delta z \cdot \begin{pmatrix} dX_A(T_{i-1}, X_{A_{i-1}}) \\ dT(T_{i-1}, X_{A_{i-1}}) \cdot \frac{1}{K} \end{pmatrix}$$

$$i := 0..N$$

$$T := T \cdot K$$

$$\xi(\zeta) := \text{interp}(\text{cspline}(z, X_A), z, X_A, \zeta) \quad \zeta := L_1 \quad L_2 := \text{root}(\xi(\zeta) - X_{Af}, \zeta) = 12.358\text{m}$$

$$T(\zeta) := \text{interp}(\text{cspline}(z, T), z, T, \zeta) \quad T(L_2) = 83.897^\circ\text{C}$$



**Problema 2.** Una soluzione di un substrato S, a concentrazione iniziale  $C_{S0}$ , viene alimentata ad un CSTR ideale isoterma di laboratorio dove viene convertito per via enzimatica. Nel reattore, al variare della portata di alimentazione, si realizzano diversi tempi di riempimento, in corrispondenza dei quali si misura la concentrazione di S. In una seconda serie di esperimenti, alla alimentazione viene aggiunta una concentrazione  $C_{I0}$  di un composto che è in grado di inibire (parzialmente) la reazione enzimatica. I risultati di entrambe le serie di esperimenti sono riportati in tabella.

1. Diagrammare nel piano di Lineweaver-Burk (il piano  $1/C_S$  contro  $1/(-r_S)$ ) entrambe le serie di esperimenti, e determinare se il meccanismo di inibizione è competitivo o non-competitivo.
2. Ricavare le costanti cinetiche  $v_{max}$ ,  $K_M$  e  $K_I$ .
3. Calcolare il tempo di reazione in un reattore batch ideale isoterma, necessario per ottenere la conversione  $X_{Af}$  se l'alimentazione avviene a concentrazione iniziale di substrato  $C_{S0}$  e di inibitore  $5C_{I0}$ .

**Dati**  $C_{S0} = 50 \text{ mol/m}^3$ ,  $C_{I0} = 20 \text{ mol/m}^3$ ,  $X_{Af} = 0.70$ .

$\tau, s$	10	20	30	60	120
$C_S, \text{mol/m}^3$ con $C_I = 0$	3.434	1.607	1.047	0.512	0.253
$C_S, \text{mol/m}^3$ con $C_I = C_{I0}$	28.32	10.00	3.021	0.770	0.304

$$C_{I0} := 20 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad C_{S0} := 50 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad X_{Af} := 0.7$$



$$E = \begin{pmatrix} 10 & 20 & 30 & 60 & 120 \\ 3.434 & 1.607 & 1.047 & 0.512 & 0.253 \\ 28.317 & 10 & 3.021 & 0.77 & 0.304 \end{pmatrix}$$

$$\tau_{E_i} := E_{0,i} \cdot s \quad C_{S1_i} := E_{1,i} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad C_{S2_i} := E_{2,i} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad r_{S1_i} := -\frac{C_{S0} - C_{S1_i}}{\tau_i} \quad r_{S2_i} := -\frac{C_{S0} - C_{S2_i}}{\tau_i}$$

$$X1_i := \frac{1}{C_{S1_i}} \quad Y1_i := \frac{1}{-r_{S1_i}} \quad X2_i := \frac{1}{C_{S2_i}} \quad Y2_i := \frac{1}{-r_{S2_i}}$$

Le equazioni nel piano di Lineweaver e Burk diventano:

Michaelis e Menten  $\frac{1}{-r_S} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{C_S}$

Inibizione competitiva  $\frac{1}{-r_S} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \left(1 + \frac{C_{I0}}{K_I}\right) \cdot \frac{1}{C_S}$  Stessa intercetta di MM, pendenza maggiore

Inibizione non-competitiva  $\frac{1}{-r_S} = \frac{1}{v_{max}} \cdot \left(1 + \frac{C_{I0}}{K_I}\right) + \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{C_S}$  Stessa pendenza di MM, intercetta maggiore

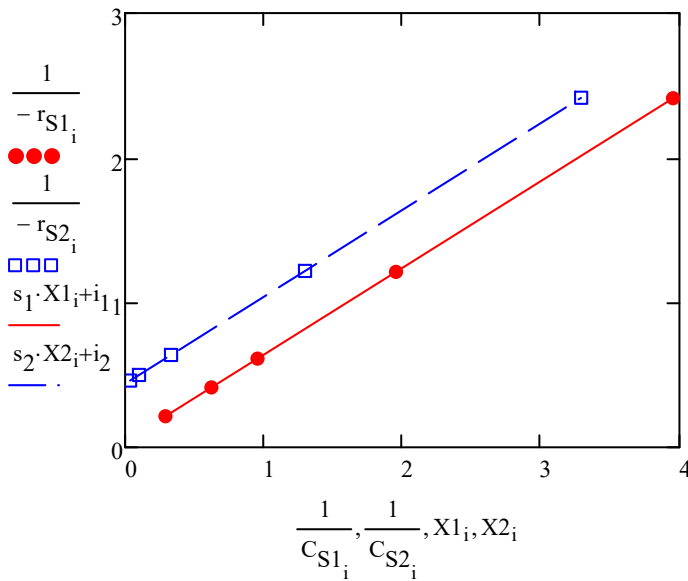
$$s_1 := \text{slope}(X1, Y1) = 0.6 \text{ s}$$

$$s_2 := \text{slope}(X2, Y2) = 0.6 \text{ s} \quad \text{uguale a } s.1$$

$$i_1 := \text{intercept}(X1, Y1) = 0.04 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$i_2 := \text{intercept}(X2, Y2) = 0.44 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

L'inibizione è **a-competitiva**  
(rette parallele nel piano di  
Lineweaver-Burk)



$$v_{\max} := \frac{1}{i_1} = 25 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

$$v_{\max} = 1.5 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{L}}$$

$$K_M := v_{\max} \cdot s_1 = 15 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\frac{1}{v_{\max}} \cdot \left(1 + \frac{C_{I0}}{K_I}\right) = i_2$$

$$K_I := \frac{C_{I0}}{i_2 \cdot v_{\max} - 1} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

In un batch, per una reazione enzimatica con inibizione non-competitiva,

$$\frac{d}{dt} C_S = r_S = -\frac{v_{\max} \cdot C_S}{K_M + C_S \cdot \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right)}$$

da cui 
$$\left[ \frac{K_M + C_S \cdot \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right)}{C_S} \cdot dC_S = -v_{\max} \cdot dt \right]$$

ovvero 
$$\frac{K_M}{C_S} \cdot dC_S + \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right) \cdot dC_S = -v_{\max} \cdot dt$$

integrando 
$$K_M \cdot \ln\left(\frac{C_S}{C_{S0}}\right) + \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right) \cdot (C_S - C_{S0}) = -v_{\max} \cdot t$$

Da cui si può ricavare il tempo di reazione

$$t = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \ln\left(\frac{C_{S0}}{C_S}\right) + \frac{1}{v_{\max}} \cdot \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right) \cdot (C_{S0} - C_S)$$

per 
$$C_I := 5 \cdot C_{I0}$$

e 
$$C_S := C_{S0} \cdot (1 - X_{Af}) = 15 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

si ha

$$t := \left[ \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \ln\left(\frac{C_{S0}}{C_S}\right) + \frac{1}{v_{\max}} \cdot \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right) \cdot (C_{S0} - C_S) \right] = 72.122 \text{ s}$$