



Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2320A

ANNO: 2018

A P P U N T I

STUDENTE: Campana Simone

MATERIA: Reattori - Teoria + Esercizi - Prof. Mazzarino

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

1) COSA SONO I REATTORI CHIMICI? SONO LE APPROPRIATE APPROPRIATE IN CUI AVVENGONO LE REAZIONI CHIMICHE. IN REAZIONE LE REAZIONI CHIMICHE AVVENGONO ANCHE IN POSTI CHE NON SONO CLASSIFICATI COME REATTORI, COME NEGLI IMPIANTI DI COMBUSTIONE, PULVANTI E OPERAZIONE DI COTTURA DEI CIBI, IN UN DISPOSITIVO DI PANGHI PROVENIENTI DA UN IMPIANTO DI ESPURAZIONE DELL'ACQUA E COSÌ VIA. PERÒ NOI UTILIZZIAMO IL TERMINE REATTORI PER INDICARE QUELLE APPROPRIATE CHE USUANO UN IMPIEGATO NELLA INDUSTRIA DI PROCESSO, DOVE LA MATERIA VIENE TRASPORTATA IN QUALCUNO MODO.

COME SI CLASSIFICANO I REATTORI? CI SONO DIVERSI CRITERI DI CLASSIFICAZIONE IN QUANTO POSSIAMO CLASSIFICARLI IN BASE AL MODO IN CUI SONO COSTITUITI E QUINDI DISTINGUIAMO DEI SISTEMI: 1) DISCONTINUI, DOVE ABBIAMO UN CICLO OPERATIVO CHE DURA PER UN CERTO TEMPO NELLA QUALE OTTIENIAMO UNA CERTA QUANTITÀ DI PRODOTTI, QUINDI LA MATERIA VIENE INTRODOTTA NEL REATTORE, QUESTO VIENE CHIUSO, SI FA AVVENIRE LA TRASFORMAZIONE DELLA MATERIA IN UN CERTO CORSO DI TEMPO E INFINIS SI SCARICANO I PRODOTTI PER POI RICOINCIARE IL CICLO; 2) CONTINUI, QUELLO DEI SISTEMI IN CUI I REAGENTI, QUANDO LA MATERIA È STATO INTRODOTTO, ENTRANO IN CONTINUO NELLA APPROPRIATA E I PRODOTTI DI REAZIONE USCONO IN CONTINUO. QUINDI SE I REATTORI DISCONTINUI RAPPRESENTANO DEI SISTEMI CHIUSI (CHIUSO IL REATTORE E FACILMENTE LA REAZIONE), QUELLE CONTINUI INVECE SONO DEI SISTEMI APERTI.

PER QUANTO RIGUARDA I SISTEMI APERTI, QUESTI POSSONO OPERARE IN REGIME STAZIONARIO, QUANDO LE PROPRIETÀ CHE DEFINISCONO LE PROPRIETÀ DEL SISTEMA SONO COSTANTI NEL TEMPO (ACCUMULO NULO) ED È IL REGIME PREVALENTE PER I REATTORI CHE LAVORANO IN AMBITO INDUSTRIALE; SE INVECE IL SISTEMA NON OPERA IN REGIME STAZIONARIO, ALLORA I SISTEMI DI CONTROLLO DEVONO RIPORTARE IL PROCESSO NELLE CONDIZIONI OTTIMALI. CI SONO DEI CASI PARTICOLARI IN CUI LAVORANDO IN REGIME NON STAZIONARIO I RISULTATI MIGLIORANO, MA NOI PARTIAMO SEMPRE DALL'IPOTESI CHE L'ACCUMULO È NULO, PER UN SISTEMA DISCONTINUO INVECE NON SIAMO IN REGIME STAZIONARIO PERCHÉ SE IN UN SISTEMA CHIUSO DOVE FACILMENTE USARE UNA TRASFORMAZIONE DELLA MATERIA NON CI POSSIAMO ACCUMULO, ALLORA UN PO' CHE NON SUCCESSO NIENTE, QUINDI NEI REATTORI DISCONTINUI NON ABBIAMO CORRENTI ENTRANTI O USCENTI E L'ACCUMULO È NULO; IN QUELLE CONTINUI INVECE ABBIAMO CORRENTI ENTRANTI O USCENTI (DI MATERIA O DI ENERGIA) E ACCUMULO NULO. POI ABBIAMO I COSIDETTI SISTEMI IBRIDI CHE HANNO CARATTERISTICHE SIA DEI SISTEMI CONTINUI CHE DI QUELLE DISCONTINUI: SE PER ESEMPPIO VOGLIAMO PRODURRE UN OBIETTO DI OBIETTO USANDO SOLO A TEMPERATURE AMBIENTE (LA PARAFINA) PARTENDO DA UN ORO USANDO, ALLORA BISOGNA PER OTTENERE L'ORO CON L'IDROGENO PER SATURARE I DOPPI LEGAMI IN PRESENZA DI UN CATALIZZATORE; LA REAZIONE CHE SI USA È ABBASTANZA VELOCE, MA PER LA PRESENZA DEL CATALIZZATORE SI INTORNO TEMPERATURE MODERATE; IL PROBLEMA È CHE L'IDROGENO HA UN'ENSITÀ BASSISSIMA E QUINDI PER SATURARE L'ORO USANDO SOLO RISORSE AMBITO QUANTITÀ DI M³ DI IDROGENO, QUINDI SAREMO UN REATTORE DI DIMENSIONI ENORMI PER CONTENERE TUTTO L'IDROGENO STECCHIOMETRICAMENTE NECESSARIO PER SATURARE L'ORO. ALLORA SI FA LAVORARE IL SISTEMA IN MODO IBRIDO, QUANDO CARICHIAMO L'ORO (QUINDI DAL PUNTO DI VISTA DEL REATTORE IL SISTEMA È DISCONTINUO) NEL REATTORE MONTE INVECE L'IDROGENO LO SI FA REAGIRE IN CONTINUO, QUINDI SI FA GORGOGLIARE L'IDROGENO IN BOLLE BOLLITE DENTRO

UNA GRANDEZZA FONDAMENTALE È LA VELOCITÀ DI REAZIONE, QUESTO UNA GENERAZIONE DI REAZIONE IN SENSO UAGINCA;
 NOI UTILIZZIAMO MOLTO SPOSSO GRANDEZZE LOCALI, QUINDI LA VELOCITÀ DI REAZIONE INTESA COME LOCALI PER UNITÀ DI VOLUME
 PER UNITÀ DI TEMPO. ALTRE GRANDEZZE FONDAMENTALI SONO:

- | | |
|---|---|
| 1) FRAZIONE IN MASSA: $W_J = m_J / m_{TOT}$; | $\sum W_J = 1$ |
| 2) CONCENTRAZIONI LOCALI: $C_J = m_J / V$; $[Kg/m^3]$ | $\sum C_J = C$ CONCENTRAZIONI LOCALI TOTALI |
| 3) FRAZIONE LOCALI: $X_J = m_J / m_{TOT}$; | $\sum X_J = 1$ |
| 4) PRESSIONI PARZIALI: $P_J = P \cdot y_J$; $[Pa]$ | $\sum P_J = P$ PRESSIONI TOTALI |
| 5) CONCENTRAZIONI IN MASSA: $\rho_J = m_J / V$; $[Kg/m^3]$ | $\sum \rho_J = \rho$ DENSITÀ DELLA MISCELA |

ALCUNE GRANDEZZE COMPRENDONO ANCHE LA MASSA MOLECOLARE DEI COMPONENTI J, PER ESEMPLO:

$$\Rightarrow C_J = \frac{m_J}{V} = \frac{\rho \cdot W_J}{M_J} \text{ con } M_J [Kg/MOL] \text{ LA MASSA MOLECOLARE DEI COMPONENTI J.}$$

IN UN SISTEMA ISOLATO (SENZA SCAMBIO DI MATERIA O ENERGIA CON L'AMBIENTE) LA MASSA PIÙ L'ENERGIA TOTALI SI CONSERVANO;
 IN REAZIONE MASSA ED ENERGIA SONO LA STESSA COSA, IN QUANTO LA REAZIONE È UNA FORMA DI ENERGIA IN UNO SPAZIO CONTENUTO
 E PULCA NOTA ESAMBIONE $E = m \cdot c^2$ SAPPINNO CHE PER MASSA C'È UNA GRANDE QUANTITÀ DI ENERGIA. PER QUESTI CONSERVATI
 COMPONENTI i e j UNOGLIO I RAPPORTI STOICHIOMETRICI DI COMBINAZIONE (CIVOLISIB) QUINDI:

$$\Rightarrow \frac{|\Delta m_j|}{\nu_j} = \frac{|\Delta m_i|}{\nu_i} \text{ QUINDI IL RAPPORTO TRA LA VARIAZIONE DEL NUMERO DI MOLE DI UN COMPONENTE DIVISO IL COEFFICIENTE STOICHIOMETRICO CON CUI QUEL COMPONENTE ENTRA NEL PROCESSO È COSTANTE.}$$

METTENDO IL NUMERO ASSOLUTO PRESCINDIAMO DAL SEGNO IN QUANTO IN TERMO VICINO AD OGNI RAPPORTO CI POSSIAMO
 ESSERE UN REAGENTE CHE SPECIFICA SE i e j STANNO DALLA PARTE STESSA DELL'EQUAZIONE CHIMICA, OPPURE DA PARTI DIVERSE
 (OVVERO UNO È UN REAGENTE, L'ALTRO È UN PRODOTTO). QUESTO UNO VALE SOLO PER SISTEMI CHIUSI, NON VALE IN SENSO
 PER UN SISTEMA, UNO SOLO PER LA CONSERVAZIONE DI MATERIA.

PER MODELLO UN REATTORE OCCORRE SCRIVERE DELLE EQUAZIONI DI BILANCIO; IN ALCUNI CASI SI TRATTA DI BILANCI INTENSIVI
 CHE NEI SISTEMI CHIUSI CONTINUANO DELLE REAZIONI BILANCIO AL TEMPO PERCHÉ C'È ACCUMULO; IN REATTORI, SOPRATTUTTO
 NEI REATTORI CONTINUI O TURBINE, POSSIAMO SCRIVERE DELLE EQUAZIONI LOCALI, QUESTO BILANCI PER PORZIONI DI REATTORE
 DEL SISTEMA. IN UN SISTEMA APERTO ABBIAMO CORRENTI CONCENTRANTI E USCENTI, IN UN SISTEMA CHIUSO COMPLETO IL TEMPO
 DIPENDENTE CHE È L'ACCUMULO DEI SPECIFICI COMPONENTI, PERCHÉ L'ACCUMULO DI MASSA TOTALE È NULO.

VELOCITÀ DI REAZIONE: DOBILITÀ MOLECOLARE PORTATA SPECIFICA DI GENERAZIONE DI REAZIONE, LA SI DEFINISCE COSÌ:

$$\Rightarrow r_j = \frac{\text{PORTATA IN MASSA DI J GENERATA}}{\text{BASE DI RIFERIMENTO}} = \frac{\dot{m}_{g,j}}{\text{BASE DI RIFERIMENTO}} \text{ (VELOCITÀ MASSICA DI REAZIONE);}$$

$$\Rightarrow R_j = \frac{\text{PORTATA MOLECOLARE DI J GENERATA}}{\text{BASE DI RIFERIMENTO}} = \frac{\dot{m}_{g,j}}{\text{BASE DI RIFERIMENTO}} \text{ (VELOCITÀ MOLECOLARE DI REAZIONE);}$$

L'IMPORTANTE CHE NELLA REAZIONE COMPAIA UN SOLO REAGENTE INIZIALE E UN SOLO PRODOTTO FINALE. IN CONDIZIONI PRATICHE = CASI DI PSEUDO-STAZIONARITÀ LA VELOCITÀ DI REAZIONE DEI PRODOTTI INTERMEDII È NULLA, OPPURE LA VELOCITÀ DI REAZIONE CON CUI C E D SI FORMANO USCENDO PRIMO STADIO È UGUALE A QUELLA CON CUI SCOMPIONANO USCENDO SECONDO STADIO; IN QUESTE CONDIZIONI QUINDI $R_C = R_D = 0$ e quindi:

$$\Rightarrow \frac{R_A}{V_A} = \frac{R_B}{V_B} = -\frac{R_G}{V_G} = -\frac{R_F}{V_F} \text{ quindi possiamo scrivere delle relazioni tra le velocità di reazione come quelle in un processo a singolo stadio, quindi è una semplificazione.}$$

2) REAZIONI PARALLELE - DEL TIPO $V_{A1}A + V_{B1}B \rightleftharpoons V_C C + V_D D$
 $V_{A2}A + V_{B2}B \rightleftharpoons V_E E + V_F F$

DUE COEFFICIENTI STOICHIOMETRICI DIFFERENTI PER GLI STESSI REAGENTI A SEGUITO DEL TIPO DI REAZIONE. PER ESEMPPIO NELLA COLEZIONE DEI REAGENTI, IL COLORE PUÒ ANDARE A SOSTITUIRSI ALL'IDROGENO IN PIÙ PUNTI DELLA CATENA AROMATICA, SE SI PORTASSE UN IDROCOLORE REAGENTE ALLORA IL COEFF. STOICH. DEL COLORE È 1/2, SE SI PORTASSE IL DIACILORE REAGENTE ALLORA SAREBBE 1, QUINDI STESSI REAGENTI, MA PRODOTTI DIVERSI. R_A È SOMMA DI DUE COMPONENTI, ANCHE QUELLO RELATO ALLA QUANTITÀ DI A CHE SI CONSUMA IN C E D, E QUELLO RELATO ALLA QUANTITÀ DI A CHE SI CONSUMA IN E E F:

$$\Rightarrow R_A = -\frac{V_{A1}}{V_C} R_C - \frac{V_{A2}}{V_E} R_E = -\frac{V_{A1}}{V_B} R_B - \frac{V_{A2}}{V_F} R_F; \quad \frac{R_C}{V_C} = \frac{R_D}{V_D}$$

$$\Rightarrow R_B = -\frac{V_{B1}}{V_C} R_C - \frac{V_{B2}}{V_E} R_E = -\frac{V_{B1}}{V_D} R_D - \frac{V_{B2}}{V_F} R_F; \quad \frac{R_E}{V_E} = \frac{R_F}{V_F}$$

LA CONVERSIONE VALUTA IL PROCEDERE DI UN PROCESSO CHIMICO ESPRIMENDO LA VARIAZIONE DI COMPOSIZIONE RISPETTO ALO STATO CHE DEFINITO STATO INIZIALE; PER NOI UNO SIMULABOQUE NEL TEMPO CHE NELLO SPAZIO, PENSANDO DAG SUBSTRATO CHE STAMO OSSERVANDO: SE HO UN SISTEMA DISCONTINUO NON STAZIONARIO ALLORA ANCHE UNA VARIAZIONE NEL TEMPO, MA SE HO UN REATTORE CONTINUO IN REGIME STAZIONARIO, ALLORA SE TENGONO LA COMPOSIZIONE IN UN PUNTO, QUESTA SARÀ COSTANTE NEL TEMPO, MA NON NELLA SPAZIO (DAL PUNTO IN CUI INTRATTA I REAGENTI AL PUNTO IN CUI ESTRAGGO I REAGENTI C'È UNA VARIAZIONE DI COMPOSIZIONE). QUINDI RISPETTO AL TEMPO LO STATO INIZIALE È LA COMPOSIZIONE AL TEMPO $t=0$ (MOMENTO IN CUI INIZIA LA REAZIONE IN UN REATTORE DISCONTINUO); IN UN SISTEMA CONTINUO INVECE LO STATO INIZIALE È LA COMPOSIZIONE DELLA CORRENTE NEL PUNTO IN CUI I REAGENTI ENTRANO, SI USANO DUE TIPI DI VARIABILI, ANCHE IL GRADO DI CONVERSIONE E LA CONVERSIONE REATIVA: PER DEFINIRE LA SECONDA IN PARTICOLARE OCCORRE STABILIRE UNA SPECIE DI RIFERIMENTO PER IL REAGENTE CHIMICO, PER IL GRADO DI CONVERSIONE NON È NECESSARIO. QUINDI:

1) GRADO DI CONVERSIONE: $\xi_J = \frac{W_{J0} - W_J}{W_{J0}}$ CON J UNO DEI REAGENTI O UNO DEI PRODOTTI DI REAZIONE;

2) CONVERSIONE REATIVA: $\chi_J = \frac{W_{J0} - W_J}{W_{J0}}$ PER CUI È DEFINITO, DUE UNICHE CHE W_{J0} NON SIA NULLO, CON J IL REAGENTE CHIMICO. QUINDI J PUESSO ESSERE UNA SOSTANZA PRESENTI

È QUINDI LA REAZIONE DIVENTA:

$$\Rightarrow \frac{1}{M_J V_J} |W_{J0} - W_J| = \frac{1}{M_i V_i} |W_{i0} - W_i| \Rightarrow \frac{f_J}{M_J V_J} = \frac{f_i}{M_i V_i} \Rightarrow f_J = f_i \frac{M_i V_i}{M_J V_J};$$

QUINDI OTTIENGO UNA REAZIONE TRA I GRADI DI CONVERSIONE DI COMPONENTI DIVERSI CHE PARTECIPANO ALLO STESSO PROCESSO, IN QUESTO MODO SE CONOSCO UN GRADO DI CONVERSIONE POSSO RICAVARE QUELLO DI TUTTI GLI ALTRI COMPONENTI. PRIMA ABBINATO QUELLO CHE DESCRIVENDO GLI GRADI DEI QUALI ESPRIMONO LA VARIAZIONE DELLA COMPOSIZIONE IN TERMINI DI ALTRI GRADI DEI QUALI ESPRIMONO LA VARIAZIONE DELLA COMPOSIZIONE IN TERMINI DI ALTRI GRADI DEI QUALI ESPRIMONO LA VARIAZIONE DELLA COMPOSIZIONE (IN PARI GRADI SI POSSONO USARE LE PRESSIONI PARziali) DOBBIAMO STARE ATTENTI ALLA DENSITÀ: IN CASO DI PARI LIQUIDI IN CUI LA CONCENTRAZIONE DEI COMPONENTI NON È MOLTO DISTANTE (SOLUZIONI DILUTE) ALLORA LA DENSITÀ DEL LIQUIDO È PRACTICAMENTE UGUALE ALLA DENSITÀ DEL SOLVENTE; LA DENSITÀ PUÒ ESSERE CONSIDERATA COSTANTE ANCHE IN PARI GASSOSI A PRESSIONE E TEMPERATURA COSTANTE. SE MOLTIPLICHIAMO E DIVIDIAMO TUTTO PER ρ LA REAZIONE PRECEDENTE SI OTTIENE:

$$\Rightarrow f_J = \frac{|C_{J0} - C_J p_0 / p|}{C_{J0}} \quad \text{SE DURANTE IL PROCESSO LA DENSITÀ AUMENTA, ALLORA IL TERMINE } p_0 / p \text{ È TENDENTE DI UNO; NELLO STATO INIZIALE } p = p_0 \text{ E QUINDI } f_J = 0, \text{ MA ALLORA SE LA DENSITÀ AUMENTA DURANTE IL PROCESSO, DI CONSEGUENZA IL TERMINE } C_J p_0 / p \text{ DIVENTA SEMPRE PIÙ PICCOLO E LA DIFFERENZA A NUMERATORE IN VALORE ASSOLUTO DIVENTA SEMPRE PIÙ GRANDE. QUESTO VALE DIRE CHE LA CONVERSIONE RELATIVA DIVENTA FINITIMORE DI QUELLA CHE AVRELA DENSITÀ COSTANTE.}$$

UN ALTRO GRUPPO DI GRADUOLI DA RICORDARE SONO LA SELETTIVITÀ E LA PERDA. NEI PROCESSI IN CUI UNO O PIÙ REAGENTI POSSONO CONVERTIRSI NON IN UN'UNICA REAZIONE, MA IN DIVERSE REAZIONI IN PARALLELO O CONSECUTIVE, È IMPORTANTE CAPIRE SE I REAGENTI SI CONVERTONO NEI PRODOTTI UTILI (QUELLI CHE DESIDERIAMO OTTENERE DAL NOSTRO PROCESSO) OPPURE IN ALTRI TERMINATI ALL'ESITO DELLA REAZIONE DEI REAGENTI, IL CUI PUÒ SOSTITUIRE L'IDROGENO IN DIVERSI PUNTI DELL'ANCOLO APERTICO, MA SE VOGLIO UN PRODOTTO IN PARTICOLARE, NON MI BASTA DIRE PER ESATTO CHE IL REAGENTE SI È CONVERTITO PER IL 90%. PERCHÉ DI QUESTA QUANTITÀ SOLO UNA PICCOLA PERCENTUALE PUÒ ESSERE CONVERTITA NEL PRODOTTO CHE VOGLIO IO, MENTRE TUTTO IL RESTO PUÒ ESSERE CONVERTITO IN SOTTOPRODOTTI CHE NON MI INTERESSANO. QUINDI LA CONVERSIONE RELATIVA NON MI DICE TUTTO SULL'EFFICIENZA DEL PROCESSO, MA DEVO INTRODURRE UN GRADUOLI CHE INDICA QUANTO REAGENTE SI È CONVERTITO NEL PRODOTTO DESIDERATO, E QUANTO REAGENTE SI È TRASFORMATO IN ALTRI PRODOTTI. LA SELETTIVITÀ SI ESPRIME COSÌ:

$$\Rightarrow \eta_k = \frac{\text{MOLE DI K PRODOTTO}}{\text{MOLE DI J REAGENTE}} \frac{V_J}{V_K} \quad \text{CON J IL REAGENTE CHIAMO, OUNDO QUELLA SOSTANZA IN DIRETTO STOCHIOMETRICO E CHE QUINDI ALL'FINE DEVE ESSERE COMPLETEMENTE REAGITA, PERCHÉ SE FOSSE IN ECCESSO$$

NON PUÒ ESSERE REAGITA MA RIMANEBBE UN RESIDUO. NELL'ESATTO DI PERTE K PUÒ ESSERE IL PICCOLO REAGENTE (PARA) E J IL REAGENTE. I COEFFICIENTI STOCHIOMETRICI STANNO APPUNTO A SIGNIFICARE CHE NON NECESSARIAMENTE DA UNA MOLE DI REAGENTE OTTIENGO UNA MOLE DI PRODOTTO. SE POI DISCRIVIAMO GLI ALTRI PRODOTTI E REAGENTI CON LE DIFFERENZE TRA LE MOLE INIZIALI E LE MOLE AD UN CERTO STATO DI AVANZAMENTO DEL PROCESSO, ALLORA SI OTTIENE:

DELLA REAZIONE DEL TIPO: $\sigma_p + \sigma_k = 1$ $\sigma_p + \sigma_s = 1$ $\sigma_a + \sigma_s = 1$ $\sigma_a + \sigma_k = 1$ (UN SOLO PRODOTTO O UN SOLO REAGENTE). NON POSSO PIÙ CHE LA SOMMA DI UNA MOLE DI P O DI UNA MOLE DI Q SI OTTIENE DA UNA MOLE DI A (E NON DUE) SE AVESSI SOLO LA PRIMA REAZIONE: $A \rightarrow P + Q$ OUNO IN TERMINI DI STECCHIOMETRIA HO CHE UNA MOLE DI A (E NON DUE) PRODUCE UNA MOLE DI P E UNA MOLE DI Q. POSSO PIÙ CHE LE MOLE DI A CONSUMATE SONO USATE ALLE MOLE DI P PRODOTTE O ALLE MOLE DI Q PRODOTTE, MA NON ALLA SOMMA DELLE DUE.

INVECE SOTTOLANDO LE LEGGI DEI PRODOTTI SCETTI UNO PER OGNI STEP DI REAZIONE OTTIENGO:

$$\Rightarrow m_p + m_k = \int_A \sigma_p + \int_A \sigma_k = \int_A (\sigma_p + \sigma_k) = \int_A 1 \text{ LA CONVERSIONE REATIVA DI A (REAGENTE CHIAVE).}$$

LA SOSTITUITÀ PIROPORZIONALE SI ESPRIME COME UN RAPPORTE TRA USUCCI DI REAZIONE ED È RISPETTIVA A PUNTUALITÀ, OUNO O AD UN ISTANTE BEN PRECISO (PER REATTORI CHE EVOLVONO NEL TEMPO) O IN UN PUNTO BENE SPECIFICATO SPAZIO (NEGLI CASI DI REATTORI CONTINUI IN REGIME STAZIONARIO). QUINDI PER REATTORI DISCONTINUI LA SOSTITUITÀ PIROPORZIONALE ESPRIME L'AVVANCEMENTO DEL PROCESSO IN UN CERTO ISTANTE DI TEMPO, PER REATTORI CONTINUI IN UN CERTO PUNTO DELLO SPAZIO. QUINDI SE LA SOSTITUITÀ CAMBIA NEL TEMPO E NELLO SPAZIO, ALLORA POSSIAMO ESPRIMERE LA LEGGE IN FUNZIONE DELLA SOSTITUITÀ PIROPORZIONALE:

$\Rightarrow m_k = \int_0^{\xi_J} \sigma_k' d\xi_J$ SI INTORNA TRA UNO STATO INIZIALE IN CUI LA CONVERSIONE REATIVA È NULLA E UNO STATO INTERMIDIO, AD UN CERTO TEMPO DI REAZIONE O AD UNA CERTA DISTANZA DAL PUNTO DI INGRESSO NEL REATTORE. IN ALCUNI CASI PARTICOLARI σ_k' NON DIPENDE DALLA COMPOSIZIONE, QUINDI σ_k' È COSTANTE E SI POTRÀ PORRE DALL'INTEGRALE:

$$\Rightarrow m_k = \sigma_k' \int_0^{\xi_J} d\xi_J = \sigma_k' \xi_J \text{ PERÒ È USATO ANCHE CHE } m_k = \int_0^{\xi_J} \sigma_k \Rightarrow \int_0^{\xi_J} \sigma_k = \int_0^{\xi_J} \sigma_k' \Rightarrow \sigma_k = \sigma_k'.$$

ANCHE IN QUESTO POSSO SCRIVERE SOSTITUITÀ E LEGGE IN TERMINI DI CONCENTRAZIONI MOLARI TENENDO COMTO DELLE UNIFORMITÀ DI DENSITÀ, QUINDI PER ESSEMPIO PER LA SOSTITUITÀ:

$$\Rightarrow \sigma_k = \frac{|m_k| v_J}{|m_J| v_k} = \frac{|C_{k0}/\rho_0 - C_k/\rho| v_J}{|C_{j0}/\rho_0 - C_j/\rho| v_k} = \frac{|C_{k0} - C_k \rho_0/\rho| v_J}{|C_{j0} - C_j \rho_0/\rho| v_k} \text{ SE LA DENSITÀ È COSTANTE, ALLORA:}$$

$$\Rightarrow \sigma_k = \frac{|C_{k0} - C_k| v_J}{|C_{j0} - C_j| v_k} \text{ QUESTO SOLO SE LA DENSITÀ NON CAMBIA DURANTE IL PROCESSO, IN ALCUNI PROCESSI LA DENSITÀ POTREBBE CAMBIARE PER EFFETTO DI UNIFORMITÀ DI TEMPERATURA NOTOSUCCI, QUINDI QUANDO IL}$$

SISTEMA NON È ISOTERMICO, PER LE FASI GASSOSE LE UNIFORMITÀ DI TEMPERATURA PRODUCONO IMPORTANTI UNIFORMITÀ DI DENSITÀ, PER LE FASI LIQUIDE INVECE LE UNIFORMITÀ DI DENSITÀ SONO TRASCURABILI.

EQUAZIONI COSTITUTIVE. POSSIAMO ESPRIMERE LE EQUAZIONI COSTITUTIVE COME UNA FUNZIONE CHE ESPRIME LA USUCCI DI REAZIONE PER UNA DELLE SPECIE PRESENTI NEL SISTEMA IN FUNZIONE DELLO STATO DEL SISTEMA STESSO, OUNO DELLE GRANDZZE FISICHE CHE ESPRIMONO LO STATO DEL SISTEMA. QUESTE GRANDZZE FISICHE IN CASUALITÀ SONO PRESSIONE, TEMPERATURA E COMPOSIZIONE E QUELLE CHE CI INTERESSANO DI PIÙ SONO TEMPERATURA E COMPOSIZIONE. PER UNA GENERALE REAZIONE OMOGENEA DEL

di A e B sono molto accanto allora in un caso assoluto R_A è molto grande e andrà sempre più a decrescere a mano a mano che la concentrazione di A e B diminuirà. Se uno tra C_A e C_B tende a zero, allora la velocità di reazione tende ad annullarsi. In una trasformazione reversibile invece sia la reazione diretta che inversa hanno velocità comparabili non si arriva mai ad una conversione completa di uno dei componenti, ma si arriva ad una situazione di equilibrio, ovvero ad una condizione in cui la velocità di reazione si annulla, quindi imponendo $R_A = 0$ si ottiene:

$$\Rightarrow R_A = 0 = -k_1 C_A^a C_B^b + k_2 C_P^p C_Q^q \text{ e risolvendo rispetto } k_1/k_2 \text{ si ottiene:}$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = K = \frac{C_P^p C_Q^q}{C_A^a C_B^b} = K_c \text{ ovvero l'espressione della costante di equilibrio in termini di concentrazioni molarì.}$$

Adesso torniamo alla scrittura della legge di velocità di reazione, ovvero $k_2 \ll k_1$, quindi reazione irreversibile. Se abbiamo un solo reagente e il suo ordine di reazione è unitario, allora l'equazione cinetica che si ottiene è:

$$\Rightarrow R_A = -k_1 C_A \text{ per una reazione irreversibile del tipo } \nu_A A \rightarrow \nu_P P + \nu_Q Q \text{ con } a=1, \text{ quindi}$$

la velocità di reazione si esprime in termini di concentrazioni di quell'unico reagente. Si parla di cinetica cinetica o cinetica del 1° ordine. Si tratta di una cinetica molto rara, ma per la sua semplicità è usata come punto di partenza per la modellazione di un reattore. Altro caso particolare concerne reazioni in cui la velocità di reazione non dipende dalla composizione e questo è possibile solo in condizioni particolari. Per questo tipo di cinetica, detta cinetica di ordine zero, l'esponente sulla concentrazione è zero, tutti i termini che contengono la concentrazione risultano unitari; quindi in queste condizioni la velocità di reazione è esprimibile in funzione degli unici coefficienti cinetici. Quindi per un processo con un solo reagente e irreversibile posso scrivere: $R_A = -k_1$. Il che che la velocità di reazione è costante significa che in un arco di tempo finito la concentrazione di quel reagente può annullarsi; a mano a mano che si avvicina alla conversione totale la velocità di reazione deve diventare sempre di più, ma con una cinetica di ordine zero questo non succede in quanto il reagente diminuisce di concentrazione, ma la velocità di reazione è sempre la stessa. Però una volta arrivati alla conversione totale, ovvero $C_A = 0$, la velocità di reazione deve poter annullarsi altrimenti si finirebbe in un caso di concentrazioni negative che non ha senso fisico. Quindi la cinetica di ordine zero va sempre scritta attraverso due reazioni che nel caso di reazioni diventano:

$$\begin{cases} R_A = -k_1 & \text{per } C_A > 0 \\ R_A = 0 & \text{per } C_A = 0 \end{cases}$$

Nei casi di sistemi di reazioni più complessi, le equazioni cinetiche si complicano. Per esempio in una situazione con una reazione consecutiva con un solo reagente, un solo prodotto intermedio e un solo prodotto del tipo:



Se le reazioni sono tutte irreversibili, allora le pressioni con K_2 e K_4 non ci sono; - inoltre immaginiamo che le reazioni siano tutte del 1° ordine e i coefficienti stechiometrici tutti unitari, allora le reazioni diventano:

$$\Rightarrow R_A = -R_P - R_X = -(K_1 + K_3) C_A \quad R_P = -R_A - R_X = K_1 C_A \quad R_X = -R_A - R_P = K_3 C_A$$

quindi il componente A scompare per effetto di entrambi le reazioni e questo spiega le due componenti negative. C_A ha ordine di reazione unitario, per le nostre ipotesi semplicistiche, sia nel primo che nel secondo processo, quindi la cinetica di A è sempre lineare e sottraendo le due equazioni cinetiche otteniamo ancora una cinetica lineare.

La seconda grande era fisica che influenza la velocità di reazione è la temperatura. La dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura è descritta da una equazione chiamata empiricamente, questo è l'equazione di Arrhenius:

$$\Rightarrow \ln k = \ln k_\infty - \frac{E}{RT}$$

L'equazione ci dice che la costante cinetica aumenta all'aumentare della temperatura,

quindi la velocità di reazione aumenta con la temperatura e viene per tutte le reazioni attivate termicamente, indipendentemente dal fatto che la reazione sia esotermica o endotermica. L'effetto della temperatura, associato alla esotermicità o endotermicità, cioè al segno dell'entalpia associata alla trasformazione chimica, gioca un ruolo sull'equilibrio delle reazioni, non sulla sua cinetica; tutte le reazioni attivate termicamente, che siano esotermiche o endotermiche, sono accelerate da un incremento di temperatura. Non tutte le reazioni accelerano allo stesso modo, alcune di più altre di meno.

$R = 8.314 \text{ J/Kmol} \cdot K$ è la costante dei gas perfetti; E è l'energia di attivazione della reazione che, una volta stabilito il meccanismo di reazione, rappresenta un valore di soglia di energia che deve essere superato per attivare le reazioni, ed è un'energia specifica riferita con unità di misura $[J/Kmol]$. Tanto maggiore è l'energia di attivazione tanto più portante la reazione può risultare dalla variazione di temperatura. L'equazione di Arrhenius può essere utilizzata anche in altre forme come:

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{k_{T2}}{k_{T1}} \right) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ oppure } k = k_\infty \exp \left\{ - \frac{E}{RT} \right\}$$

con k_∞ che ha le dimensioni di una costante cinetica. La costante cinetica ha un'unità di misura che dipende dalla cinetica di reazione; in particolare per le reazioni di reazione, considerato per esempio la cinetica lineare:

$$\Rightarrow R_A = -k C_A \text{ poiché } R_A [Kmol / (s \cdot m^3)] \text{ e } C_A [Kmol / m^3] \text{ allora } k \text{ ha le dimensioni dell'inverso di un tempo. Se invece la cinetica fosse di ordine zero, allora } k \text{ ha le stesse unità di misura di } R_A. \text{ Il termine a esponenziale è adimensionato, l'esponenziale è adimensionato, quindi } k_\infty \text{ ha le stesse dimensioni di } k, \text{ ma se } k \text{ dipende dall'ordine di reazione, anche per } k_\infty \text{ vale la stessa cosa.}$$

Dopo l'equazione di Arrhenius sono stati formulati dei modelli al fine di interpretare e comprendere il meccanismo di reazione adattando il cosiddetto modello dello stato di transizione; il modello dice che la formazione dei prodotti avviene attraverso la formazione di uno stato intermedio, detto stato attivato, la cui energia specifica è maggiore

Seo partito da una condizione in cui A è a un verso P, quindi R_A era negativa; il segno d'impulso perché c'è il un'ora accanto, in ogni caso cambia la differenza di temperatura. Il valore di temperatura per cui ottengo la massima velocità di reazione è detta temperatura ottimale; ottimale perché se uno da A verso P avanza che non vuole più di A. Se invece da P verso A la reazione non è esotermica, ma endotermica, superato il valore minimo, processi = unione la velocità di reazione diminuisce perché K_2 cresce così tanto (all'incirca da un valore piccolo, poi è diventa meno di quanto non facessero K_2) che la differenza non aumenta più, in altri termini si può ad un certo punto in cui uno zero. Se la differenza uno zero, allora ho raggiunto l'equilibrio, questo per quel valore di temperatura T_e ottengo:

$$\Rightarrow R_A = 0 = -K_1 C_A + K_2 C_P \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = K = \frac{C_P}{C_A} \text{ questo quei valori } C_P \text{ e } C_A \text{ che ho fissato prima del tempo.}$$

② ANDIAMO A TRATTARE ORA DEI REATTORI DISCONTINUI PERPETUAMENTE RISCALTI CHE SONO SICURAMENTE DI GRANDE UTILIZZO NELL'INDUSTRIA CHIMICA. STUDIANDO QUESTI SISTEMI FACENDO PERÒ IPOTESI SOTTROPRIETIVE, O AL SISTEMA CHIUSO PER CUI, DURANTE LA REAZIONE CHIMICA, NON VI SONO SCAMBII TERMICI NE VELOCITÀ; SI È SPECIFICATO DURANTE LA REAZIONE IN QUANTO ALLIMENTATO / REAGENTI SICURAMENTE VENGONO STOCCATI NEL SUO INTERNO PER POTER RECUPERARE I PRODOTTI. IN LINEA DI PRINCIPIO NON È UN SISTEMA ISOLATO E QUINDI POTREMO AVERE DEI RISCAMBII DI CALORE ALTERNI DI NATURA NON CONVESSIVA; PER ESEMPPIO IN ALCUNI CASI SINTETIZZATI A PARTIRE DAL COLORE PER PORTARLO A REAZIONE AD UNA TEMPERATURA OTTIMALE, OPPURE IN ALCUNI CASI SINTETIZZATI AD ESTRARRE IL COLORE UNO CASO PER ESEMPPIO DI REAZIONE ESOTERMICA AL FINE DI AUMENTARE IL RENDIMENTO DI TEMPERATURA E GARANTIRE LA SICUREZZA. L'IPOTESI DI IDEALITÀ PER QUESTI SISTEMI LA SI FA ASSUNENDO IL SISTEMA PERPETUAMENTE RISCALTO, QUINDI TEMPERATURA, PRESSIONE, COEFFICIENTE E TUTTI GLI ALTRI DATI CHE POSSONO IMPEDIRE LA CHIMICA DEL PROCESSO, SONO COSTANTI IN TUTTA LA TRASPARENZA. UN ASPETTO IMPORTANTE PER QUESTI SISTEMI È PROPRIO LA COLA DI SICUREZZA, OVVERO LA PROPORZIONE DELLE SOSTANZE DI NOSTRO INTERESSE NON È CONTINUA, IL RENDIMENTO DELLA REAZIONE È DI OGNI CICLO PRESENTA UNA SERIE DI PULSI; IN ALCUNI CASI SI HA LA REAZIONE USATA E PROPRIO, ALTRI INVECE SONO PULSI IMPRODUTTIVI. DURANTE UN CICLO, L'ARCO DI TEMPO CHE NON VERDE UNA PRODUZIONE DEI PRODOTTI, PRENDE IL NOME DI TEMPO MORTO.

LE CARATTERISTICHE POSITIVE PER QUESTI REATTORI SONO PER ESEMPPIO L'ALTA FLESSIBILITÀ OPERATIVA, OVVERO LA CAPACITÀ DI ADATTARSI A NUOVE CONDIZIONI DI LAVORO AL FINE DI INCREMENTARE LA QUANTITÀ PER PRODOTTI; NON SOLO, IN TALMODO SI POSSONO USARE LO STESSO REATTORE PER SINTETIZZARE UN PRODOTTO DIFFERENTE, BASTA ADATTARLO SOLO QUALCUNO MODIFICA NELLA SOSTANZA E NELLA QUANTITÀ. I REATTORI CONTINUI INVECE SONO MOLTO POCO FLESSIBILI E QUANDO VENGONO PRODOTTI PER CERTI TIPOLOGIE DI REAZIONE, APPENA È POCO MODIFICATO PER POTERLI USARE DI NUOVO PER UN PRODOTTO DIFFERENTE POCO È SOSTO MOLTO COSTOSO. LA CARATTERISTICA NEGATIVA PRINCIPALE È CHE LA PRODUTTIVITÀ, OVVERO LA QUANTITÀ DI SOSTANZA PRODOTTA NELLA UNITÀ DI TEMPO, È PIÙ BASSA DI QUELLA DEI REATTORI CONTINUI PER LA PRESSIONE DEI TEMPI MORTI, PER QUESTO QUANDO SI TRATTA DI REAZIONE PER LA PROPORZIONE E NELLA SI PROPORZIONO USARE DEI REATTORI CONTINUI. I REATTORI DISCONTINUI PRESENTANO DEI RENDIMENTI PER L'INTERPRETAZIONE RISPETTANTI, POCO UN LUOGO DI SCAMBIO PER I PRODOTTI E UN ALTRO PER IL SISTEMA DI RISCALTO CON IL CUI NOSTRO DI OBIETTIVO RISCALTO DA UN VALORE

ANCHE IL SECONDO MEMBRO DEVE ESSERE SEMPRE POSITIVO IN PRATICHE SOSTANZE CHE HANNO UN REAGENTE O UN PRODOTTO IN QUANTO $R_J > 0$ SE J È UN PRODOTTO, MENTRE $R_J < 0$ SE J È UNA SOSTANZA CHE SPARISCE, MA CON IL VALORE ASSOLUTO È SEMPRE POSITIVO. RIUNENDO PER LA MASSA TOTALE SI OTTIENGO:

$$\Rightarrow \frac{d\sum J}{dt} = M_J \frac{V_t}{m} |R_J| = M_J \frac{1}{\rho} |R_J| \quad \text{OPPURE ANCHE POSSIAMO SCRIVERLO TUTTO CON LE CONCENTRAZIONI MOLARI:}$$

$$\Rightarrow \text{SE } W_J = M_J \frac{C_J}{\rho} \Rightarrow \frac{dW_J}{dt} = \frac{M_J}{\rho} \frac{dC_J}{dt} + C_J \frac{d}{dt} \left(\frac{M_J}{\rho} \right) = \frac{M_J}{\rho} \frac{dC_J}{dt} - C_J \frac{M_J}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt}$$

SE USC NOSTRO SISTEMA LE CONDIZIONI TALI CHE LE VARIABILI DI DENSITÀ SIANO TRASCURABILI, QUINDI DENSITÀ COSTANTE, ALLORA:

$\Rightarrow \frac{dW_J}{dt} = \frac{M_J}{\rho} \frac{dC_J}{dt} = M_J \frac{1}{\rho} R_J \Rightarrow \frac{dC_J}{dt} = R_J$ SE ABBIAMO UNA REAZIONE IN FASE LIQUIDA IN CUI LE CONCENTRAZIONI DEI REAGENTI E PRODOTTI SONO CHE LA DENSITÀ DELLA FASE È PRATICAMENTE QUELLA DEL SOLVENTE, ALLORA LA VELOCITÀ DI REAZIONE È DATA DALLA VARIABILE NOSTRO TEMPO DALLA CONCENTRAZIONE DI REAGENTE. QUANTITATIVAMENTE IL VALORE ASSOLUTO NON CI DICE SE ESSERE POSITIVO O NEGATIVO PUÒ ESSERE POSITIVO O NEGATIVO: SE J È UN REAGENTE LA VELOCITÀ È NEGATIVA IN QUANTO LA SUA CONCENTRAZIONE DIMINUISCE NEL TEMPO, VICEVERSA SE J È UN PRODOTTO DI REAZIONE. POSSIAMO USARE ANCHE LA CONVERSIONE POSITIVA, IN PARTICOLARE IN CASO DI DENSITÀ COSTANTE, E QUINDI L'EQUAZIONE DI BILANCIO ASSIEME LA PARTE:

$$\Rightarrow \frac{d\sum J}{dt} = \frac{|R_J|}{C_{J0}} \quad \text{ABBINATO IL VALORE ASSOLUTO IN QUANTO LA VELOCITÀ DELLA CONVERSIONE REATTIVA È SEMPRE POSITIVA, LA CONVERSIONE REATTIVA CRESCE SEMPRE NEL TEMPO, HA VALORI ESISTENTI PRIMA E UNO. TUTTE QUESTE EQUAZIONI DI BILANCIO, INDIPENDENTE DALLA VARIABILE CHE USIAMO PER SCRIVERE LA COMPOSIZIONE, LO POSSIAMO INTEGRARE PER STRUTTE IL TEMPO NECESSARIO PER RAGGIUNGERE UN CERTO VALORE DI CONCENTRAZIONE, DI GRADO DI CONVERSIONE O COSTI UNITARI; PER FARLO QUESTO È NECESSARIO STABILIRE UNA CONDIZIONE AL CONTROLLO CHE PER QUESTE REAZIONI È SOTTOPRODOTTO UNA CONDIZIONE INIZIALE, QUINDI DOBBIAMO CONOSCERE LO STATO DEL SISTEMA NELL'ISTANTO INIZIALE. QUINDI AL TEMPO $t=0$ DOBBIAMO CONOSCERE PER ESEMPLO LA CONCENTRAZIONE DEL REAGENTE CHIAMO; INOLTRE SAPPIAMO CHE ALL'ISTANTO INIZIALE $\sum J = \sum J_0 = 0$. QUESTO VALORE IL SISTEMA È ISOTERMICO PERCHÉ NE TRATTIAMO COME USIAMO DOBBIAMO ASSUMERCI UN'ALTRA CONDIZIONE, QUINDI LA TEMPERATURA CHE COME SAPPIAMO CONDIZIONE NOSTRO LA VELOCITÀ DI REAZIONE. NOI ADesso SUPPONIAMO CHE IL SISTEMA È ISOTERMICO, QUINDI GLI EVENTUALI RIFUGI DI CALORE SONO PIÙ PICCOLI DELLA CAPACITÀ TERMICA DEL SISTEMA, PER ESEMPLO LE REAZIONI IN CONDIZIONI PICCOLA DATA LA GRANDE QUANTITÀ DI ACQUA SONO TUTTE REAZIONI ISOTERMICHE; OPPURE RIFUGIATO A MANTENERE ISOTERMICO IL SISTEMA GEMITO AD UN SISTEMA DI CONTROLLO IN CUI FORNITO IL CALORE CONSUMATO OPPURE ESISTENTE GEMITO TANTO CALORE PRODOTTO. QUINDI SE DURANTE LA FASE DI REAZIONE, LA TEMPERATURA È COSTANTE NELLA VELOCITÀ DI REAZIONE DIPENDE SOLO DALLA COMPOSIZIONE, QUINDI È UNA FUNZIONE DELLA SOLA $C_J, W_J, \sum J, \sum J$ A SECONDA DELLA VARIABILE SCELTA. QUINDI INTEGRANDO SI OTTIENGO:$$

$$\Rightarrow t = \int_0^{\sum J} \frac{\rho}{M_J |R_J|} d\sum J = W_{J0} \int_0^{\sum J} \frac{\rho}{M_J |R_J|} dC_J = \frac{C_{J0}}{\rho_0} \int_0^{\sum J} \frac{\rho}{|R_J|} dC_J \quad \text{SE LA DENSITÀ È COSTANTE, ALLORA}$$

per $\delta \rightarrow +\infty$ allora la concentrazione di A, giustamente per un processo di questo tipo, tende ad annullarsi. Se invece usassi la conversione relativa di A per espressioni e composizioni, allora:

$$\Rightarrow \delta = C_{A0} \int_0^{q_A} \frac{1}{K C_{A0} (1 - q_A)} dq_A = \int_0^{q_A} \frac{1}{K(1 - q_A)} dq_A \Rightarrow q_A = 1 - e^{-K\delta} \text{ quindi per } \delta \rightarrow +\infty, \text{ allora } q_A \rightarrow 1.$$

Si usa una espressione piuttosto che l'altra a seconda che lo specifico di processo siano fornito in termini di concentrazione molare o di conversione relativa. $K\delta$ prende anche il nome di tempo di reazione adimensionale.

Se invece abbiamo una reazione reversibile un solo reagente o un solo prodotto per tipo $\nu_A A \rightleftharpoons \nu_P P$ con coefficienti stechiometrici di ordine uno (quindi entropie con carica unitaria) allora l'equazione cinetica sarà per tipo:

$\Rightarrow R_A = -K_1 C_A + K_2 C_P$ se la densità è costante, allora la concentrazione delle specie che partecipano alla reazione sono legate da una relazione stechiometrica. Sappiamo che:

$\Rightarrow \frac{\Delta m_A}{V_A} = -\frac{\Delta m_P}{V_P}$ ma se la densità è costante, anche il volume è costante (massa totale costante), quindi:

$$\Rightarrow \text{se } C_A = \frac{m_A}{V_A} \Rightarrow m_A = C_A V_A \Rightarrow \frac{m_{A0} - m_A}{V_A} = \frac{m_P - m_{P0}}{V_P} \Rightarrow \frac{C_{A0} V_A - C_A V_A}{V_A} = \frac{C_P V_P - C_{P0} V_P}{V_P}$$

$\Rightarrow \frac{C_{A0} - C_A}{V_A} = \frac{C_P - C_{P0}}{V_P}$ se $V_A = V_P$ o se supponiamo che i volumi non ci siano proporzionali, ovvero $C_{P0} = 0$, allora:

$\Rightarrow C_P = C_{A0} - C_A$ sostituendo in R_A : $R_A = -K_1 C_A + K_2 (C_{A0} - C_A) = K_2 C_{A0} - (K_1 + K_2) C_A$ in questo modo ho riscritto l'equazione cinetica in funzione della sola C_A . Adesso possiamo ricavare le relazioni tra δ e C_A come:

$\Rightarrow \frac{dC_A}{d\delta} = R_A = K_2 C_{A0} - (K_1 + K_2) C_A$ allora separando le variabili e integrando si ottiene:

$\Rightarrow \int_0^\delta d\delta = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{K_2 C_{A0} - (K_1 + K_2) C_A}$ un integrale non porta $\frac{dx}{A-Bx}$ che si risolve con la seguente divergenza:

$\Rightarrow \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{K_1}{K_1 + K_2} \left(\frac{K_2}{K_1} + e^{-(K_1 + K_2)\delta} \right)$ stavolta per $\delta \rightarrow +\infty$ C_A non tende a zero come prima, ma tende ad un valore finito, ovvero:

$\Rightarrow \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{K_1}{K_1 + K_2} \frac{K_2}{K_1} = \frac{K_2}{K_1 + K_2}$ se dividiamo tutti i termini per secondo quoziente per K_2 si ottiene:

$\Rightarrow \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{K_1/K_2 + 1}$ con $K_1/K_2 = K$ ovvero la costante di equilibrio della reazione reversibile, quindi:

$\Rightarrow \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{K+1}$ da questo risultato che la reazione irreversibile di prima è una reazione di equilibrio particolare in cui $K \rightarrow +\infty$. A nuovo possiamo esprimere tutto in termini di conversione

TUTTE QUESTE REAZIONI, AD ECCEZIONE QUELLE DI ORDINO ZERO, HANNO LA CARATTERISTICA CHE LA VELOCITÀ DI REAZIONE DIMINUISCE
 AL DIMINUIRE DELLA CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI. ANDANDO AD ANALIZZARE QUESTE REAZIONI IN UN REATTORE DISCONTINUO ABBIAMO
 VISTO CHE LA DURATA COMPLESSIVA DEL CICLO DI COMPONENTI DEL TEMPO DI REAZIONE E DI ALCUNI TEMPI IMPRODUTTIVI CHE COMPLESSIVAMENTE
 PRENDONO IL NOME DI TEMPI MORTI. NOI ABBIAMO INTESO CHE AD UN PROCESSO CON UNA CONCENTRAZIONE SELEZIONATA DI REAGENTI, IN QUANTO
 ALL'INIZIO DEL PROCESSO AURÒ UNA VELOCITÀ DI REAZIONE MASSIMALE E QUINDI LA QUANTITÀ DI PRODOTTI PER UN'UNITÀ DI TEMPO E DI VOLUME
 DEL REATTORE È PIÙ SELEZIONATA. A MANO A MANO CHE LA CONVERSIONE PROCEDE, LA PRODUZIONE DI PRODOTTI DIMINUISCE. È QUINDI CHE
 NON POSSO RIPETERE LA REAZIONE ALL'INIZIO DEL PROCESSO QUANDO LA CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI È SELEZIONATA E LA PRODUZIONE DI PRO-
 DOTTI MASSIMA; POTREI ANDARE AUMENTI FINO ALLA CONVERSIONE COMPLESSIVA, MA IN QUESTO MODO AURÒ DEI TEMPI IN CUI LA QUANTITÀ DI
 PRODOTTI È PICCOLA, DATO LA REAZIONE ORIGINALE È LENTA. DALL'ALTRA PARTE C'È LA NECESSITÀ DI PROCEDERE CON UN TEMPO DI REAZIONE MOLTO
 BREVE IN MODO CHE LA VELOCITÀ MEDIA DI REAZIONE TRA LA PARTE INIZIALE E QUELLA FINALE RESTI CONTINUAMENTE ALTA. PERÒ CON UN REATTORE
 DISCONTINUO IN QUESTO CASO NON SIAMO IN GRADO DI, UNA VOLTA TERMINATA UNA FASE DI REAZIONE, DI CONTINUARE SUBITO UN'ALTRA,
 PERCHÉ OCCORRE FARE TUTTE LE OPERAZIONI DI RIMPIGOLIA E PULIZIA DEL REATTORE, CARICA DEI REAGENTI, INSERIMENTO DI CUSCINETTI
 ATTIVATORI, RILAVAMENTO E CURI VLA, QUINDI POSSO RIDURRE IL TEMPO DI REAZIONE QUANTO VOGLIO, MA LA DURATA COMPLESSIVA DEL CICLO
 RESTA CONTINUAMENTE ALTA PERCHÉ CI SONO TUTTI I TEMPI MORTI. ESISTE UN VALORE OTTIMALE DEL TEMPO CHE MASSIMIZZA LA PRODUZIONE
 DI PRODOTTO PER UN'UNITÀ DI TEMPO, QUELLO LA PRODUTTIVITÀ DEL SISTEMA. LA PRODUTTIVITÀ PUÒ ESSERE DEFINITA IN DUE MODO, IN
 PARTICOLARE SI PARLA DI PRODUTTIVITÀ ASSOLUTA RISPETTO AL REATTORE, E DI PRODUTTIVITÀ SPECIFICA, QUELLO LA QUANTITÀ DI PRODOTTI
 PER UN'UNITÀ DI TEMPO E DI VOLUME DEL REATTORE. LE UNITÀ DI MISURA SONO RISPETTIVAMENTE $[Kg(O/KHAC)/s]$ e $[Kg(O/KHAC)/(s \cdot m^3)]$.
 LA PRODUTTIVITÀ RISPETTO AD UN COMPONENTE J CHE IN GENERALE È UN PRODOTTO DI REAZIONE, È DATA DA:

$$\Rightarrow \bar{\Pi}_j = \frac{\text{PRODUZIONE (TONNELL) DI UN CICLO}}{\text{DURATA DI UN CICLO}} = \frac{C_j V_f}{\delta + \delta_m} \quad \text{CON } C_j \text{ LA CONCENTRAZIONE FINALE DI PRODOTTO } J, V_f \text{ IL VOLUME}$$

NELLA PARTE IN CUI TERMINA IL PROCESSO È $\delta + \delta_m$ LA DURATA

COMPLESSIVA DI UN CICLO OPERATIVO CHE SI COMPONE DEL TEMPO DI REAZIONE δ E DEI TEMPI MORTI δ_m . QUESTA È LA PRODUTTIVITÀ
 MEDIA SULLA DURATA DELL'INTERO CICLO OPERATIVO; È QUINDI CHE RIDUCENDO I TEMPI MORTI, A PARTIRE DA REAGENTI, LA PRODUTTIVITÀ
 AUMENTA. QUINDI SI CERCA PER QUANTO POSSIBILE DI RIDURRE I TEMPI MORTI DESTINATI ALLA PREPARAZIONE E ALLA INTERRUZIONE
 DELL'IMPIANTO. LA CONCENTRAZIONE C_j FINALE INOLTRE AUMENTA ALL'INCRESCERE DEL TEMPO DI REAZIONE, QUINDI AUMENTO CHE δ
 E C_j AUMENTANO INSIEME, MA NON È GIUSTO CHE AUMENTINO NELLO STESSO MODO, PIÙ DIFESI CHE C_j AUMENTI PIÙ DI QUANTO AUMENTI
 δ È VIGILANTE, SE AUMENTA PIÙ δ DI C_j ALLORA LA PRODUTTIVITÀ DIMINUISCE. LA PRODUZIONE OTTIMALE, QUELLO LA MASSIMA
 PRODUTTIVITÀ MEDIA SULLA DURATA DI UN CICLO È DATA DA UN VALORE NUOVO DELLA REAZIONE O DELLA PRODUTTIVITÀ RISPETTO AL TEMPO:

$$\Rightarrow \frac{d\bar{\Pi}_j}{d\delta} = 0 \quad \text{È LA CONDIZIONE OTTIMALE QUANDO LA VARIABILE DA OTTIMIZZARE È IL TEMPO DI REAZIONE, MA VOLENDO PASSO}$$

PERÒ LA REAZIONE RISPETTO LA CONVERSIONE REAGENTI PER COMPONENTE CHIAVI, QUELLO:

$$\Rightarrow \frac{d\bar{\Pi}_j}{d\gamma_i} = 0 \quad \text{CONDIZIONALMENTE NON CAMBIA NELLA REAZIONE } \gamma_i \text{ E } \delta \text{ SONO LEGATI DALLA CINETICA DI REAZIONE. PERÒ}$$

OPUS SI SPONTO USANDO VARIETÀ OTTICHE PIÙ OCULATE AG SPOTTECOE DEI TOTTI MOTTI.

FINORA TUTTE LE CALCOLAZIONI CHE ABBIAMO FATTI SONO BASATE SULL'IPOTESI CHE IL SISTEMA POSSA ISOTERMICO, CIOÈ A TEMPERATURA COSTANTE, QUINDI LE COSTANTI CHIMICHE HANNO UN VALORE CHE DIPENDE SOLO DALLA COMPOSIZIONE, QUINDI IN QUESTE CONDIZIONI LA VELOCITÀ DI REAZIONE DIPENDE SOLO DALLA CONCENTRAZIONE DI REAGENTI E PRODOTTI, PERÒ SE LA TEMPERATURA NON È COSTANTE AUMENTO UN ALTRA ASPETTO DELLA CHIMICA DI REAZIONE, CIOÈ QUELLO ASSOCIATO ALLE VARIAZIONI DI TEMPERATURA. ABBIAMO VISTO CHE LE COSTANTI CHIMICHE SONO LEGATE ALLA TEMPERATURA TRAMITE LA LEGGE DI ARRHENIUS E QUINDI POTREMO L'INTERPRETARE LA K NON È PIÙ UNA COSTANTE DA PORTARE FUORI DALLO STUDIO DI REAZIONE, GLI EFFETTI TERMIKI DICONTANO PIÙ QUANTI SA PERCHÈ LA REAZIONE IN SE TENDI AD ASSORBIRE O CEDERE CALORE OPPURE PERCHÈ SIANO NOI STESSI A IMPORRE UNA VARIAZIONE DI TEMPERATURA IN QUANTO PER COETI PROCESSI TALMENTE È NECESSARIO UNO PER A COETI TEMPERATURE DURANTE COETI PASSEI PROCESSI; SE PER ESEMPLO CONSIDERIAMO UNA REAZIONE POUERIBILE, ALLORA ALL'INIZIO DEL PROCESSO LA QUESTIONE È QUANTO È CHIMICO, QUINDI CI CONVIENE LAVORARE A TEMPERATURE COSTANTE IN MODO CHE LA REAZIONE SIA PIÙ VELOCE, MA QUANDO CI AVVICINIAMO ALL'EQUILIBRIO LA CHIMICA CONTA POCO PERCHÈ ORTAI SIANO QUINDI AVVICINI ALLA MASSIMA CONVERSIONE POSSIBILE, QUINDI CI CONVIENE ABBASSARE LA TEMPERATURA IN MODO CHE LA COSTANTE DI EQUILIBRIO AUTOMATI (EQUILIBRI EQUOTERMIKI) È QUINDI POSSO A SPINGERE LA CONVERSIONE PIÙ AVANTI DI QUANTO MI POTREI PER A TEMPERATURA COSTANTE; È USATO CHE ABBASSANDO LA TEMPERATURA LA REAZIONE RALLENTA, MA CONTINUANDO POSSO A RADDOPPIARE QUANTO C'È IN PIÙ.

IN QUESTE SITUAZIONI NON BASTA PIÙ SCRIVERE UN BILANCIO DI MATERIA E BASTA, MA DEVO SCRIVERE ANCHE DEI BILANCI DI ENTALPIA, QUINDI DELLE REAZIONI DI BILANCIO ENTALPICO; NON ESSENDO CI PORTATO CONTINUI O DISCONTI NON HO PORTATO SCAMBIO CON L'AMBIENTE DI MATERIA COMUSTIVA E LE PORTATE COMUSTIVE SONO SEMPRE ASSOCIATE A CORRENTI MATERIE, PERÒ UNO SCAMBIO DI CALORE NON COMUSTIVO CHE LO PERMETTO ED È DATO DALLO SCAMBIO DI CALORE CON L'AMBIENTE PER CONDUZIONE ATTRAVERSO LE PARETI DEL CONTOTORE, QUINDI IL BILANCIO ENTALPICO ASSUNTO È QUESTO PORTA:

$$\Rightarrow \frac{d(m\hat{H})}{dt} = \dot{Q} \quad \text{con } \dot{Q} \text{ LA POTENZA SCAMBIATA CON MECCANISMI NON COMUSTIVI. LA DERIVATA LA PASSIAMO SCRIVERE COME:}$$

$$\Rightarrow m \frac{d\hat{H}}{dt} + \hat{H} \frac{dm}{dt} = \dot{Q} \Rightarrow m \frac{d\hat{H}}{dt} = \dot{Q}$$

ADesso POSSIAMO PERCERRE QUEL TOTTI CHE ESPRIME LA VARIAZIONE NEL TEMPO DELL'ENTALPIA MASSICA, IN QUANTO LO STATO DEL SISTEMA POSSI AVE UNO DEI CHE POSSONO AVE UNO DEI VARIAZIONI DI ENTALPIA, CIOÈ LA PRESSIONE, TEMPERATURA E COMPOSIZIONE; IL PRIMO TERMO È LA ENTALPIA QUINDI POSSO SCRIVERE COME PORTA DI 3 CONTRIBUTI, CIOÈ LA VARIAZIONE DELL'ENTALPIA DOLTA ALLA PRESSIONE, QUELLO DOLTA ALLA TEMPERATURA E QUELLO DOLTA ALLA COMPOSIZIONE, SE SOTTO IN CONDIZIONI DI DENSITÀ COSTANTE (PERÒ IN PARI CONDIZIONI), ALLORA LA VARIAZIONE DI ENTALPIA DOLTA ALLA PRESSIONE È TERMOLOGICO E QUINDI POSSIAMO SCRIVERE:

$$\Rightarrow \dot{Q} = m \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P \frac{dT}{dt} + m \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial S_j} \right)_T \frac{dS_j}{dt} = m \hat{C}_p \frac{dT}{dt} + m \frac{(\partial \hat{H})_T}{M_j} \frac{dS_j}{dt}$$

PER ESPRIMERE LA VARIAZIONE DI COMPOSIZIONE QUANTITATIVI E POSSIAMO USARE LA VELOCITÀ CHE PIÙ CI RIENTRO, PER ESEMPLO IL GRADO

$$\Rightarrow \frac{dT}{d\delta} = \frac{(-\Delta \tilde{H}_T)_T C_{Jo}}{P \hat{C}_p} \frac{d\eta_J}{d\delta}$$

QUESTA REAZIONE IN PRATICA NON È POSSIBILE INTERCERARE, LE DUE VARIABILI TEMPERATURA E COMPOSIZIONE SONO SOSPENSIVE E QUINDI ABBIAMO BISOGNO DI PIÙ CONDIZIONI INERENTI, NON SOLO

$\eta_J = 0$, IN ANCHE $T = T_0$ E QUINDI SI OTTIENE:

$$\Rightarrow \int_{T_0}^T \frac{P \hat{C}_p dT}{(-\Delta \tilde{H}_T)_J} = C_{Jo} \int_0^{\eta_J} d\eta_J = C_{Jo} \eta_J$$

L'INTRODUZIONE A PRIMO MEMBRICO COSTANTE DELLE GRANDI FISICHE CHE DIPENDONO DALLA TEMPERATURA: PER UN GAS P DIPENDE ESPLICITAMENTE DALLA TEMPERATURA, MA SE

IL GAS È IDEALE LA POSSIAMO ESPRIMERE CON L'ESPRESSIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI; \hat{C}_p È FUNZIONE DELLA TEMPERATURA E IN QUESTO CASO QUESTA FUNZIONE HA UNA FORMA POLINOMIALE; L'ENTALPIA DI REAZIONE È FUNZIONE DELLA TEMPERATURA ATTRAVERSO I CALORI SPECIFICI DEI REAGENTI E PRODOTTI. PERÒ IN MOLTI CASI SE LA VARIABILE DI TEMPERATURA TRA LO STATO INIZIALE E QUELLO FINALE È BASSA, ALLORA TUTTI QUESTI FATTORI POSSIAMO CONSIDERARLI COSTANTI E ALLORA:

$$\Rightarrow \frac{P \hat{C}_p}{(-\Delta \tilde{H}_T)_J} \Delta T = C_{Jo} \eta_J \Rightarrow \Delta T = \frac{(-\Delta \tilde{H}_T)_J C_{Jo}}{P \hat{C}_p} \eta_J$$

DA NOTARE CHE IL TEMPO È SCOPPIATO, QUINDI ABBIAMO UNA RELAZIONE TRA LA VARIABILE DI TEMPERATURA E LA CONVERSIONE

RESULTA DAI COMPONENTI CHIMICI, MA COME VARIANO NEL TEMPO LE DUE VARIABILI NON SI SA. TUTTAVIA LA RELAZIONE CI DICE CHE C'È UN RAPPORTO DI PROPORZIONALITÀ TRA VARIABILI DI TEMPERATURA E VARIABILI DI CONVERSIONE; È UNA RELAZIONE LINEARE, MA SOLO PERCHÉ TUTTE LE SUDDETTE VARIABILI (P , \hat{C}_p E $\Delta \tilde{H}_T$) LE ABBIAMO SUPPOSTE COSTANTI. IL COEFFICIENTE DI PROPORZIONALITÀ PRESENDE IL FATTORE DI INCREMENTO ADIABATICO DI TEMPERATURA ΔT_{ad} :

$\Rightarrow \Delta T = \Delta T_{ad} \eta_J$ SI PARLA DI INCREMENTO ADIABATICO PERCHÉ È LA MASSIMA VARIABILE DI TEMPERATURA CHE SI PUÒ AVERE IN UN REATTORE ADIABATICO, QUANDO LA MASSIMA VARIABILE DI TEMPERATURA CHE SI PRODUCE QUANDO LA CONVERSIONE DEI REAGENTI CHIMICI J È UNITARIA (OGGI LA CONVERSIONE TOTALE NON POSSO AVERLA), QUINDI SE $\eta_J = 1$:

$\Rightarrow \Delta T = T - T_0 = \Delta T_{ad} \Rightarrow T = T_0 + \Delta T_{ad}$ LA TEMPERATURA FINALE NON POTRÀ MAI AUMENTARE QUESTO VALORE, CHE CORRISPONDE ALLA TEMPERATURA DI CONVERSIONE COMPLETA DEI REAGENTI IN PRODOTTI. IL ΔT_{ad} RAPPRESENTA UN INDICE DELLA POTENZIALITÀ TERMICA DEL REATTORE E POSSIAMO CARICARLO NELLA MANIERA SEGUENTE: SE CARICO UN REATTORE CON UN MISCELA DI REAGENTI A $T_0 = 50^\circ\text{C}$ E SE C'È $\Delta T_{ad} = 200^\circ\text{C}$, ALLORA SE SI ABBIA LA CONVERSIONE TOTALE, LA TEMPERATURA FINALE ARRIVA A 250°C , MA SE UN REATTORE HA DELLE SOSTANZE CHE RACCONTO A TEMPERATURE PIÙ BASSE O LO SCAMBIO TERMICO CON L'AMBIENTE È BUONO, ALLORA IL CALORE RESTA TUTTO DENTRO PROVOCANDO INNALZAMENTI DELLE TEMPERATURE E QUINDI UN AUMENTO DI PRODOTTO: UN TALE CHE PUÒ PROVOCARE LO SCOPPIO DEL REATTORE. QUINDI IL ΔT_{ad} TI PERMETTE DI STIMARE I RISCHI TERMICI DELL'APPARECCHIATURA. QUINDI A PARTIRE DALLA RELAZIONE $T = T_0 + \Delta T_{ad} \eta_J$ CHE DESCRIVE LA FUNZIONE $T(\eta_J)$ POSSO DESCRIVERE IL BILANCIO DI MATERIA TUTTO NELLA VARIABILE η_J SOSTITUENDO NELLA COSTANTE COSTANTE CHE CONTIENE LA TEMPERATURA, OPPURE POSSO RISCRIVERE TUTTO NELLA SOLA VARIABILE T E POI INTEGRARE. TUTTAVIA SE PROVVIAMO A CONSIDERARE QUESTO SECONDO CASO CI RENDIAMO CONTO CHE L'INTRODUZIONE NON SI PUÒ RISPONDERE ALCUNAMENTE:

NONO A ZERO. PER UN TEMPO DI RESERZIONE $\delta \rightarrow +\infty$ LA TEMPERATURA TENDERA ASINTOTICAMENTE AD UN VALORE COSTANTE, QUANDO LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO CHE PER UN PROCESSO IRREVERSIBILE CORRISPONDE A $\beta_{JT} = 1$, MENTRE PER UN PROCESSO POLIDISSIPATIVO E LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO. L'ANDAMENTO DELLA TEMPERATURA NEL TEMPO E' ANALOGO A QUELLO CHE AVVIENE SE CONDIZIONE β_{JT} IN FUNZIONE DEL TEMPO, QUINDI UNA DERIVATA CALCOLATA NELLA PRIMA PARTE, AD UN PUNTO DI PASSO E' UNA DIMINUZIONE DELLA DERIVATA NELLA SECONDA PARTE CON β_{JT} CHE TENDERA ASINTOTICAMENTE AL VALORE UNITARIO. SE C'E' UN CAMBIO DI CONDIZIONE QUANTO NON UNICAMENTE QUESTO CAMBIO DI CONDIZIONE LA TEMPERATURA NON CAMBIERA' MA PER EFFETTO DELLA VARIAZIONE DI COMPOSIZIONE, MA ANCHE PER EFFETTO DEL CALORE SCAMBIATO CON L'AMBIENTE.

③ IN QUESTA SEZIONE ANDRANNO A TRATTARSI DEI REATTORI TUBERIALI CONTINUI CON FLUSSO A PASSO (REATTORI PFR); QUESTO TIPO DI REATTORI NON E' USATO TOTALMENTE, MA PER ESEMPLO VI SONO INSERITI DEI CATALIZZATORI, MA CONTINUAMENTE MODIFICATO IL REATTORI IN MODO INDETERMINATO, CONSIDERANDO UNA REAZIONE OMOGENEA IN UN CONDOTTO A SEZIONE CIRCOLARE.



AD UNA ESTREMITA' ENTRERA' IL REATTORI CON I REAGENTI CHE ATTENDEVA = VERSO IL REATTORI IN UN CERTO TEMPO DETTO TEMPO DI RESERAZIONE E DURANTE QUESTO TEMPO I REAGENTI SI CONVERTONO IN PRODOTTI;

NELLA SEZIONE DI USCITA ESCE UNA CORRENTE CON I PRODOTTI DI REAZIONE E I REAGENTI NON TRASFERITI. TRAVOLTA E' NECESSARIO CHE LA CORRENTE FLUIDA PORTATA NEL REATTORI PER UN TEMPO RELATIVAMENTE LUNGO E QUESTO PUO' ESSERE OTTENUTO IN DUE MODI, O REALIZZANDO UN REATTORI MOLTO LUNGO OPPURE PER UNA VELOCITA' FLUIDA AD UNA USCITA MOLTO BASSA; QUESTA SECONDA POSSIBILITA' PUO' CREARE DELLE DIFFICOLTA' PERCHE A BASSA VELOCITA' IL FLUIDO SI COMPORTA IN MODO CAOTICO, QUANDO C'E' UNA SEZIONE DI REATTORI DI FLUIDO, IN CUI NON AVVIENE UNA DISTRIBUZIONE UNIFORME DELLA VELOCITA', QUINDI IL FLUIDO DI FLUIDO A DIRETTO CONTATTO CON LA PARETE POSSIBILE NEL REATTORI PER UN TEMPO MAGGIORE, MENTRE QUELLO VICINO ALL'ASSE DEL CONDOTTO UNO SCARSO PER UNA VELOCITA' MAGGIORE E QUINDI PERTRARRA' NEL REATTORI PER UN TEMPO PIU' BREVE. ALLORA IL FLUIDO CHE ESCE SARA' PORTATO DA FLUIDI FLUIDI CHE SONO PIU' LUNGI NEL REATTORI A TEMPI DIVERSI E QUINDI AVERANNO COMPOSIZIONI DIVERSE. IL FLUIDO CHE E' PIU' VICINO NEL REATTORI PER UN TEMPO MAGGIORE MAI PIU' PRODOTTI E MENO REAGENTI. IL FATTO CHE CI SIAMO DEI PROFILI RADIALI INTRINSECCHI CHE IL TRASFERIMENTO RADIALE DI PRODOTTI NON E' USCOCHE, QUINDI PER ESEMPLO AVVIENE DELLE REAZIONI CHE SVILUPPANO MOLTO CALORE, A VELOCITA' MOLTO BASSA LA DIFFUSIONE RADIALE DI QUESTO CALORE E' LENTA E QUINDI IN CORRESPONDENZA DELL'ASSE IL FLUIDO SARA' MOLTO CALDO, PIU' CALDO RISPETTO A QUELLO NELLE PARETI. QUINDI E' NECESSARIO AVERE UN FLUIDO CHE VIAGGI A UNA VELOCITA' TALE DA ESSERE IN CONTATTO TURBOLLENZA, MA DENTRO UN TUBO MOLTO LUNGO; PERO' AVERE UN TUBO MOLTO LUNGO COMPORTA DEI PROBLEMI DI INGOMBERO, E QUINDI SI POSSONO RACCOMANDARE DEI TUBI SINGOLI CON RACCORDI A 180°; QUESTO TIPO DI STRUTTURA PUO' ESSERE USATO ANCHE QUANDO LA USCITA DI PRODOTTI E' MOLTO BASSA INSERENDO DENTRO AL TUBO DEI REATTORI STATICI CHE INTERVENGONO DEI MOTI RADIALI CHE FAVORISCONO UNA PIU' RAPIDA TRASFERIMENTO RADIALE DI PRODOTTI.

SI PARLA DI REATTORI CON FLUSSO A PASSO PERCHE ASSUMIAMO CHE TUTTE LE PROPRIETA' CHE DIPENDONO LO STATO DEL SISTEMA ABBIANO UN VALORE COSTANTE IN UNA SEZIONE TRASVERSALE, QUINDI TEMPERATURA, COMPOSIZIONE E VELOCITA' DEL

ANCHE SE PIU' FACILE SCRIVERE LE EQUAZIONI DI BILANCIO CINETICO, SE CAMBIA LA TEMPERATURA, ALLORA CAMBIA IL COEFFICIENTE CINETICO E QUINDI LA VELOCITA' DI PRODUZIONE DEI PRODOTTI. SE NEGLI REATTORI DISCONTINUI LE CONDIZIONI INICIALI SONO DIVERSE INICIALI DELLA MASSA REAGENTE ALL'ISTANTE INICIALI, MA ESSO INVECE LE CONDIZIONI INICIALI E LA COMPOSIZIONE DELLA MASSA REAGENTE NELLA SEZIONE DI INGRESSO DEI REATTORI. SE LA DENSITA' E' COSTANTE, ESSENDO COSTANTE LA PORTATA IN MASSA, E' COSTANTE ANCHE QUELLA VOLUMETRICA E POSSIAMO ESPRIMERE LA VARIAZIONE DI COMPOSIZIONE CON LE VARIAZIONI DELLA CONCENTRAZIONE TRAZIO:

$$\Rightarrow V \frac{dC_J}{d\theta} = R_J S \Rightarrow \frac{dC_J}{d\theta} = R_J \frac{S}{V} = R_J \frac{1}{\langle V \rangle} \Rightarrow V \int_{C_{J0}}^{C_{JL}} \frac{dC_J}{R_J} = \int_0^L d\theta = S \cdot L = V_r = V \int_0^L \frac{dC_J}{R_J};$$

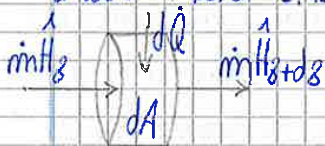
LA COMPOSIZIONE FINALE E' DETERMINATA DALLA SPECIFICHE DI PROCESSO; SE LA DENSITA' NON E' COSTANTE OCCORRE SCRIVERE LA REAZIONE IN TERMINI DI REAZIONI IN MASSA E QUINDI TENERE CONTO DELLA VARIAZIONE DI DENSITA'. IL QUOTIENTE UCCURTO DEI REATTORI SU PORTATA VOLUMETRICA V_r/V HA LE UNITA' DI TEMPO DI UN TEMPO E RAPPRESENTA IL TEMPO MEDIO DI PORTATA NEGLI REATTORI E SI INDICA CON τ_c ; IN QUESTO CASO D'AGGIUSTAMENTO NON SI PUO' PERCHES' LE NOSTRE SEMPLIFICAZIONI CI CONSENTONO DI DIRE CHE TUTTA LA COMPOSIZIONE IN USCITA E' RILASCIATA NEGLI REATTORI PER LO STESSO TEMPO $\tau_c = V_r/V$, QUINDI:

$$\Rightarrow \tau_c = \int_{C_{J0}}^{C_{JL}} \frac{dC_J}{R_J} \quad \text{QUESTA REAZIONE E' PORTATA FUORI USCENDO A QUELLA CHE SI OTTIENE INTEGRANDO NEGLI TEMPI LA COMPOSIZIONE IN UN REATTORE DISCONTINUO PROPORZIONALMENTE MESCOLO, SOLO CHE AL POSTO DEL TEMPO DI REAZIONE ABBIAMO IL TEMPO DI PORTATA, QUINDI INTEGRANDO QUESTA REAZIONE A SECONDA DELL'ORDINE DI CINETICA DI REAZIONE, SI OTTENGONO LE STESSA REAZIONI SOLO CHE AL POSTO DI θ ABBIAMO τ_c . UNA COSA AGGIUNTIVA E' CHE AL POSTO DEL TEMPO DI PORTATA POSSIAMO USARE LA LUNGHEZZA DEI REATTORI SAPPENDO CHE $\tau_c = L/\langle V \rangle$:$$

$$\Rightarrow \frac{L}{\langle V \rangle} = \int_{C_{J0}}^{C_{JL}} \frac{dC_J}{R_J} \Rightarrow L = \langle V \rangle \int_{C_{J0}}^{C_{JL}} \frac{dC_J}{R_J} \quad \text{CON } \langle V \rangle \text{ LA VELOCITA' MEDIA DEI REATTORI.}$$

QUANDO IL SISTEMA E' ISOTERMICO IL PROBLEMA E' PIU' SEMPLICE IN QUANTO SONO COSTANTI TUTTE LE COSTANTI CINETICHE E QUINDI L'INTEGRAZIONE SI POSSO' CONSIDERARE IL SOLO BILANCIO DI MATERIA, E SOSTITUENDO A R_J L'ADEQUATA EQUAZIONE CINETICA. IL RISULTATO DELL'INTEGRAZIONE CI DA IL PROPRIO ANDAMENTO DI COMPOSIZIONE: SE INTEGRATO UN INTERVALLO DEFINITO TRACON STATO INICIALI E QUELLO FINALE OTTENIAMO LA COMPOSIZIONE IN USCITA, SE INVECE LA SENTO L'INTEGRALE INDEFINITO TRACON CONDIZIONI INICIALI E UNA COSTANTE COMPOSIZIONE INTERMEDIA (SEZIONE INTERMEDIA DEI REATTORI) OTTENIAMO UNA REAZIONE TRA C_J E LA COORDINATA ASSIASC.

NEGLI CASI IN CUI LE CONDIZIONI NON SONO ISOTERMICHE DOBBIAMO TENERE CONTO DI TUTTE LE VARIAZIONI DI TEMPERATURA INFLUENZE LA VELOCITA' DI REAZIONE. IL VALORE DI CONTESTO CHE USIAMO PER IL BILANCIO DI MATERIA E' SEMPRE LO STESSO:



IN QUESTO CASO ABBIAMO UN TERMINO DI NATURA NON CONVETTIVA CHE NON POSSIAMO TRASCURCARLO A MENO CHE NON SI PRESENTANO DELLE CONDIZIONI DA RIDURRE QUESTO TERMINO. ATTRAVERSO

LA TEMPERATURA SOTTO CON UN PROCESSO CONDOTTIVO CHE CONSUMA LA QUOTA TERMO PER ENTROPIA IN SENSO DI CONTO SI HA INVECE UN ABBASSAMENTO DELLA TEMPERATURA LUNGO L'ASSE DEL CONDOTTO. LE DUE EQUAZIONI DI BILANCIO SONO QUINDI:

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{m} \frac{dJ}{dz} - M_T |R_T| &= 0 \quad (\text{BILANCIO DI MATERIA}) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{m} \hat{C}_p \frac{dT}{dz} + \dot{m} \frac{(-\Delta H_T) dJ}{M_T dz} + \frac{SU(T-T_0)}{h} &= 0 \quad (\text{BILANCIO DI ENERGIA}) \end{aligned} \right.$$

PER INTRODURLE SI DEVONO STABILIRE DELLE CONDIZIONI INERENTI, CIOE LA CONDIZIONE TERMO E DI CONDIZIONE NELLA SEZIONE DI INGRESSO ($z=0$) QUINDI $J_T=0$ E $T=T_0$. DI NUOVO QUESTE DUE CONDIZIONI SONO LEGATE TRA LORO IN QUANTO NELLA R_T COMPARE LA TEMPERATURA, ATTRAVERSO LE COSTANTI COSTITUTIVE, QUINDI NON SI POSSONO RISOLVERE SEPARATIVAMENTE, MA SI USANO LE STESSO TECNICHE DI TRAMUTAZIONE CHE VISTE PER IL SISTEMA PERPETUAMENTE FORCATO. INTRODUCENDO LE CONDIZIONI SI POSSONO TRAVARE LA LUNGHEZZA O LE QUANTITA DI REATTORI NECESSARI A SODDISFARRE LO SPECIFICO DI PROCESSO.

SE IL REATTORE E ADIABATICO LA TEMPERATURA E FUNZIONE DELLA CONVERSIONE REATIVA E QUINDI UNO SCATTOLO SI STESSA RELAZIONE $T = T_0 + \Delta T_{ad} J_T$ QUINDI LA CONDIZIONE CHE SI OTTIENE SI MANCANA A QUELLO CHE SI TROVA CHE SIA:

$$\Rightarrow \frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta H_T) C_{J0}}{\rho \hat{C}_p} \frac{dJ_T}{dz} = \Delta T_{ad} \frac{dJ_T}{dz}; \quad \text{IL BILANCIO DI MATERIA INVECE SAREBBE: } \frac{dJ_T}{dz} = \frac{|R_T|}{C_{J0} \langle V \rangle};$$

QUINDI NUOVAMENTE SI EQUIVALENTI L'ANALISI CON IL REATTORE DISCONTINUO BATCH IN CONDIZIONI IN CUI SI POSSANO CONSIDERARE COSTANTI ρ , \hat{C}_p E ΔH_T . BASTA SOLTANTO DA SOSTITUIRE L'EQUAZIONE COSTITUTIVA, QUINDI SE CONSIDERIAMO UNA REAZIONE PI OERIM O M IRREVERSIBILE IN UN RECIDO A RISULTATI COSTANTI:

$$\Rightarrow |R_T| = K [C_{J0} (1 - J_T)]^m = K_{\infty} \exp\left\{-\frac{E}{R(T_0 + \Delta T_{ad} J_T)}\right\} [C_{J0} (1 - J_T)]^m;$$

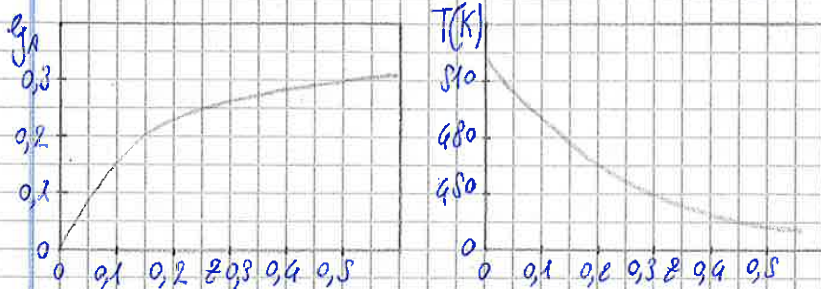
L'ESPRESSIONE CHE SI OTTIENE USPE SPARE LA VARIABILE TEMPERATURA E BASTA SOLO LA CONVERSIONE REATIVA, QUINDI ANDANDO A SOSTITUIRE NELL BILANCIO DI MATERIA ABBINATO UNA EQUAZIONE PIU' SEMPLICE SOLO VARIABILE J_T ; SOSTITUENDO POI dJ_T/dz NELL BILANCIO DI ENERGIA ABBINATO UNA EQUAZIONE TRA TEMPERATURA E COMPOSIZIONE E IN CUI LA COORDINATA E ASSIETE SI SCIPD, E QUESTO SOLO PER UN SISTEMA ADIABATICO, QUINDI LE DUE EQUAZIONI RIDOTTE DIVENTANO:

$$\Rightarrow \frac{dJ_T}{dz} = K_{\infty} \exp\left\{-\frac{E}{R(T_0 + \Delta T_{ad} J_T)}\right\} [C_{J0} (1 - J_T)]^m \frac{1}{\langle V \rangle} \quad (\text{PROFICO ASSIETE DI COMPOSIZIONE});$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dz} = \Delta T_{ad} K_{\infty} \exp\left\{-\frac{E}{R(T_0 + \Delta T_{ad} J_T)}\right\} [C_{J0} (1 - \frac{T-T_0}{\Delta T_{ad}})]^m \quad (\text{PROFICO ASSIETE DI TEMPERATURA});$$

I PROFILI ASSIETE DI TEMPERATURA E COMPOSIZIONE SONO ASSATTAMENTE ANALOGHI A QUELLI PER REATTORI DISCONTINUO. SE ASSE IL SISTEMA NON FOSSE ADIABATICO, ALLORA UNA PARTE DEL CALORE SVILUPPATO DALLA REAZIONE VIENE DISSIPATO NELLA L'INTERNO; SE LO SCAMBIO DI CALORE PRESUNTO SULLA USCITA DI SVILUPPO DI QUESTO CALORE, ALLORA NONOSTANTE C'E' SOSTANZIALMENTE

MASSIMA CRESSITA' AUTOCENTRANDO IL DIAMETRO PER CONDOTTO IN QUANTO SI AUTOCENTRA IL QUOTIENTE PER CONDOTTO AUTOCENTRO E LA SUPERFICIE DI SCAMBIO DIVENTA PIU' PICCOLA, AUGENDO INVECE DEI TUBI PIU' PICCOLI IL CONTROLLO TERMOICO D'INVESTIRE KENOS LA SUPERFICIE DI SCAMBIO AUTOCENTRA. INOLTRE SE $T_c \ll T_{max}$ ALLORA LO SCAMBIO DI CALORE E' MOLTO EFFICIENTE E QUINDI T_{max} SI RIVALE DI MOLTO. INFINE INVECE IL COEFFICIENTE DI SCAMBIO GIOCA UN RUOLO IMPORTANTISSIMO E RAPPRESENTA LA TENDENZA DI UN CONDOTTORE TERMOICO AD ESSERE ATTRAVERSATO DA CORRENTE TERMOICA; INVECE UN U' MOLTO GRANDE ULTRA ALTA TEMPERATURA A PAR. PASSARE IL CALORE ALL'INTERFACCIA, QUINDI ULTRA ALTA TEMPERATURA UNO SCAMBIO TERMOICO EFFICIENTE E QUINDI T_{max} PIU' BASSO. QUINDI I PROBLEMI PER UN REATTORE NON ADIABATICO POSSONO ESSERE MOLTO DIFFERENTI:



I SUDDISTI ANDAMENTI SONO RIGUARDATI COMPLESSIVAMENTE UN PROCESSO ESOTERMICO CON SCAMBIO TERMOICO MOLTO EFFICIENTE, UOVI PERCHÉ LA DIFFERENZA DI TEMPERATURA TRA INTERNO ED ESTERNO E' AUMENTATA, UOVI PERCHÉ IL COEFFICIENTE DI SCAMBIO E' AUMENTATO (QUINDI PER ESEMPPIO IL REATTORE ALL'ESTERNO E' MOLTO TURBOLENTO): LA TEMPERATURA PUÒ AUMENTARE MOLTO E QUESTO SICURAMENTE HA A FAVORE DEL CONTROLLO TERMOICO, MA NON A FAVORE DELL'EFFICIENZA PRODUTTIVA PERCHÉ PERBASSANDO MOLTO LA TEMPERATURA, LA REAZIONE RALLENTA E PRODUCE MOLTO POCO PRODOTTO. IN ALTRE CIRCOSTANZE SI CORRE DI EVITARE QUESTO TIPO DI CONDIZIONI CHE PUÒ AVVENIRE; SE $U = 0$ IL SISTEMA SI COMPORTE COME UN REATTORE ADIABATICO. IN RISPOSTA A QUESTO SI POSSONO TROVARE VARI TIPI DI TUBI INTERMEDIE:



QUINDI SI POSSONO AVERE DEI PROBLEMI DALLA EFFETTIVITA' CHE UN REATTORE E' QUESTO SI VERIFICA QUANDO PER ESEMPPIO IL CALORE SCAMBIATO CON L'ESTERNO E' MOLTO STIPESIO OPPURE DAL CALORE PRODOTTO; IN UNA PRIMA FASE LA TEMPERATURA CRESCE E QUINDI LA VELOCITA' DI REAZIONE AUMENTA E IL PROCESSO DIVENTA PIU' VELOCE E LA PRODUZIONE DI CALORE ACCELERA; POI AD UN CERTO PUNTO PRESALTO LA DIMINUIZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI, IL PROCESSO RALLENTA E LA TEMPERATURA DIMINUISCE IN QUANTO PRODUCE LA DISSIPAZIONE TERMOICA. SE LA LUNGHEZZA DEL REATTORE POTESSE INFINITA, ALLORA LA COMPOSIZIONE TENDERE ALL'EQUILIBRIO (COMBUSTIONE UNIFORME E UN PROCESSO IRREVERSIBILE) E QUINDI SIA IL CALORE CONSERVATO CHE QUELLO DISSIPATO SI ANNUNCIANO; INOLTRE LA TEMPERATURA DEL REATTORE TENDERE ASINTOTICAMENTE A T_c .

REUIDA È TALO DA AVERE UNA OSCURATA USCORTA DI REAIONIS, QUESTA POI TONDE AD ABBASSARSI PERCHÈ DENTRO/DECOI I REA-
GENTI; IN QUESTO CASO INUSCO ABBINATO UNA IMMEDIATA DISPERSIONE DELLA POTENZIATA CHIMICA (IN TERMINI DI USCORTA
DI REAIONIS) PER PEUDO IN INGRESSO DICONDALO AD UNA BASSA CONCENTRAIONIS. SE LA REAIONIS È DI ORDINE PRIMO QUESTO
NON HA EFFETTO SULLE PRESSIONI PERCHÈ LA USCORTA DI REAIONIS NON DIPENDE DALLA CONCENTRAIONIS, MA PER TUTTE
QUESTE REAIONIS DI ORDINE PRIMO QUESTO PROBLEMA SI MANIFESTA. PERÒ COMUNQUE DISPENDE UN REATTORIS NON INGOMBRAN-
TE È PIÙ FACILE DA CONTRAREGGIARE ED È ITOMO RISCALDARE DA COSTITUIRE, QUINDI PUÒ SERVIRE A SCOPO UTILE.

UN ALTRO VANTAGGIO DEL IPOTESI DI PERPETUA MISCELAIONIS È CHE POSSIAMO SCRIVERE TUTTI I BILANCI DI MATERIA E DI ENERGIA
IN FORMA INTEGRALE, NON DOBBIAMO INTEGRARE DELLE EQUAZIONI DIFFERENZIALI PERCHÈ NON ABBIAMO VARIABILI NEI TEMPO
E NELLO SPAZIO DELLE VARIABILI CHE INFLUENZANO LA CHIMICA PERCHÈ IL SISTEMA È UN SINGOLARE CHE COSTITUISCE,

SCEGLIAMO UNA SPECIE J CHIMICA E SCRIVIAMO IL BILANCIO DI MATERIA PER QUESTA SPECIE:

$$\Rightarrow \dot{m}_J = \dot{m}_{J_0} + V_r M_J R_{J1} \quad \text{oppure portiamo } \dot{m}_{J_0} \text{ AL PRIMO MEMBRO POSSIAMO SCRIVERE:}$$

$\Rightarrow \dot{m}(w_{J1} - w_{J0}) = V_r M_J R_{J1} \Rightarrow \dot{m} \xi_J = V_r M_J |R_{J1}|$ QUINDI POSSIAMO RISCRIVERE IL BILANCIO IN TERMINI
DI GRADO DI CONVERSIONIS. FACENDO CASI PERÒ DOBBIAMO RICORDARCI CHE DICOTTO ξ_J È SEMPRE POSITIVO PERCHÈ SEMPRE
CRESCENTE, MA LA USCORTA DI REAIONIS UN MESSA IN VALORE ASSOLUTO. SE LA REAIONIS DELLA CORRENTE USCENTE È
USUALE ALLA REAIONIS DELLA CORRENTE USCENTE, MA LA USCORTA DELLA POTENZIATA IN MASSA INTERNA È USUALE ALLA USCORTA
POTENZIATA VOLUNTARIAMENTE, QUINDI IN TERMINI LOCALI POSSIAMO SCRIVERE:

$\Rightarrow \dot{V} C_{J1} = \dot{V} C_{J0} + V_r R_{J1}$ OSSERVANDO INOLTRE CHE LA USCORTA DI REAIONIS HA SIN IL REATTORIS J CONTO DIRIGIMENTO
A QUEL COMPONENTIS, MA IL REATTORIS A HA RIFERIMENTO AL FATTO CHE È STATO CALCOLATA NELLA CORRENTE USCENTE ALLA
TEMPERATURA T_1 E NELLA REAIONIS w_{J1} ; PER QUESTO NON SERVE ASPETTARE LA USCORTA DI REAIONIS IN FUNTIONIS NELLO
SPAZIO E DEL TEMPO. IN TERMINI DI CONVERSIONIS LOCALI:

$$\Rightarrow \dot{V}(C_{J1} - C_{J0}) = V_r R_{J1} \Rightarrow \dot{V} \xi_{J1} C_{J0} = V_r |R_{J1}| \Rightarrow \frac{V_r}{\dot{V}} = \tau = \frac{\xi_{J1} C_{J0}}{|R_{J1}|}$$

IN QUESTO CASO COMUNQUE PARLARE OPPORTUNAMENTE DI TEMPO MEIO DI PERILAMENTE PERCHÈ LA CORRENTE USCENTE USUO
DISPERDE IN ECISTENTI DI PICCOLE DIMENSIONI E UNA VOLTA DENTRO AL REATTORIS HANNO TUTTI LA STESSA PROBABILITÀ DI FUORIUSCIRE
DAL REATTORIS INDIPENDENTEMENTE DEL TEMPO CHE SONO RITENUTI DENTRO AL REATTORIS; QUINDI UN ECISTENTE CHE ENTRA
E SI DISPENDE SUBITO NELLA MASSA REUIDA, POTREBBE ANCHE USCIRE SUBITO RISPETTO A UN ALTRO ECISTENTE CHE HA
LA STESSA PROBABILITÀ DI ESSERE INCOBERTO NELLA CORRENTE USCENTE, MA CHE È RITENUTO NEL REATTORIS PER PIÙ TEMPO;
QUINDI IN REAIONIS LA CORRENTE USCENTE È PORTATA DA UNA SERIE DI ECISTENTI ALCUNI DEI QUALI SONO RITENUTI NEL REATTORIS
PER UN TEMPO MOLTO BREVE, ALTRI A UN TEMPO MOLTO LUNGO.

di ordine zero le due figure geometriche coincidono perché mentre per le reattori discontinui si tratta di un rettangolo in quanto la R_T non dipende dalla concentrazione, ma è costante, quindi è una retta orizzontale.

Al crescere dell'ordine di reazione aumenta la differenza di prestazioni, questo il PFR o il Batch diventano sempre più proporzionali rispetto al CSTR. Se aumenta l'ordine di reazione la curva diventa sempre più ripida con una concavità verso il basso più pronunciata e quindi la differenza tra le due reattori, quella del rettangolo e quella sotto la curva, diventa maggiore. La differenza dell'ordine di reazione ci dà un'idea di quanto la differenza di concentrazioni incide sulla conversione della velocità di reazione; se la reazione è di ordine 2 è più sensibile alle variazioni di concentrazione, quindi spingendo il sistema verso conversioni elevate la differenza di prestazioni tra un reattore turbulento e uno miscelato continuo diventa più pronunciata. È ovvio che se spingiamo il sistema verso le conversioni elevate entrambi i reattori necessitano di un tempo di permanenza infinito, quindi alla fine la differenza tra i due si annulla. E' vero, però in genere i tempi di permanenza che si sviluppano nei reattori industriali sono finiti, quindi la differenza è notevole.

Per ogni tanto poniamo R_T anziché a sostituire tutte le equazioni cinetiche conosciute, per esempio nel caso di una reazione di equilibrio del tipo $A \rightleftharpoons P$ con entrambi le reazioni di ordine 1 con equazione cinetica reversibile $R_A = -K_1 C_A + K_2 C_P$ allora, in caso di densità costante, la reazione che ricaviamo è questa:

$$\Rightarrow G_{AX} = \frac{K_1 \tau}{1 + (K_1 + K_2) \tau} \quad \text{se facciamo il limite per un tempo di permanenza che tende all'infinito:}$$

$$\Rightarrow \lim_{\tau \rightarrow \infty} G_{AX} = \frac{K_1}{K_1 + K_2} = \frac{K_1/K_2}{K_1/K_2 + 1} = \frac{K}{K + 1} \quad \text{se } K \text{ è il rapporto tra le costanti di velocità in pratica si comporta in modo irreversibile, il numeratore o il denominatore diventa trascurabile e la conversione si avvicina a quella unitaria per un tempo di permanenza tendente all'infinito. Se invece consideriamo una reazione irreversibile di ordine 1 con equazione cinetica } R_A = -K C_A \text{ allora otteniamo:}$$

$$\Rightarrow G_{AX} = \frac{K \tau}{1 + K \tau} \quad \text{ovvero un rapporto tra polinomi usca un'ipercubo; per } \tau \rightarrow \infty \text{ la conversione tende ad essere totale e questo è caratteristico di tutte le reazioni irreversibili di ordine } n \text{ con } n > 0.$$

Per una reazione di ordine zero rispetto a una conversione unitaria con un valore finito del tempo di permanenza che diventa il nostro tempo limite è superato quello la reazione si ferma perché non c'è più reagente, quindi si può una reazione di ordine zero $R_A = -K$ allora:

$$\Rightarrow G_{AX} = \frac{K \tau}{C_{A0}} \quad \text{si ragionando } G_A = 1 \text{ si ha: } 1 = \frac{K \tau}{C_{A0}} \Rightarrow \tau_{limite} = \frac{C_{A0}}{K} \text{ è inutile avere un tempo di permanenza superiore a quel valore limite perché tanto poi la conversione non aumenta più in quanto } K \text{ reagente è finito e dal quel momento in poi l'equazione cinetica non è più } R_A = -K, \text{ ma } R_A = 0.$$

Prima della trasformazione dell'entrata esce sui vari reattori durante il processo chimico non mi sembra discusso,

$$\Rightarrow \frac{UA}{V} (T_c - T_1) - \rho \hat{C}_p (T_1 - T_0) - (-\Delta \tilde{H})_T C_{Jo} G_{JA} \text{ e quindi in forma esplicita:}$$

$$\Rightarrow \frac{UA}{V} (T_c - T_1) = \rho \hat{C}_p (T_1 - T_0) + (-\Delta \tilde{H})_T C_{Jo} G_{JA};$$

SCAMBIO TERMICO CON L'AMBIENTE CONVERSIONE NETTA CALORE GENERATO DALLA REAZIONE

PRIMA DI DIVIDERE PER LE POTENZE VOLUMETRICHE LE TERMINI DEL BILANCIO OGNINO DOVREMO POTERLE DI ENERGIA O DOVREMO POTERLE PER MASSA DI REAZIONE, OGNUNO KJ/RS; ADDESSO INVECE DIVIDENDO PER DOVREMO POTERLE VOLUMETRICHE:

$$\Rightarrow \rho \hat{C}_p (T_1 - T_0) = \left[\frac{KJ}{m^3} \frac{KJ}{K} \right] \text{ QUINDI I TERMINI SONO DOVREMO ENERGIE SPECIFICHE VOLUMETRICHE.}$$

CONTINUANDO L'EQUAZIONE OTTENUTA CON IL BILANCIO DI MATERIA, AVENDO SOSTITUISCIAMO LA G_{JA} DEL BILANCIO ENERGETICO CON LA SUA ESPRESSIONE DEL BILANCIO DI MATERIA POSSIAMO OTTENERE UNA ESPRESSIONE NETTA PER LA TEMPERATURA. SE CONSIDERIAMO UN PROCESSO IRREVERSIBILE CON COSTANTE EQUILIBRIO $R_p = -K C_p$, ALLORA:

$$\Rightarrow G_{JA} = \frac{K_c \cdot K_{eq} e^{-E/RT_1} \tau}{1 + K_c \tau} \text{ e ANDANDO A SOSTITUIRE NEL BILANCIO DI ENERZIA:}$$

$$\Rightarrow \frac{UA}{V} (T_c - T_1) = \rho \hat{C}_p (T_1 - T_0) + (-\Delta \tilde{H})_T C_{Jo} \frac{K_{eq} e^{-E/RT_1} \tau}{1 + K_c \tau} \text{ CHE PASSIAMO A RISCRIVERE COSÌ:}$$

$$\Rightarrow (-\Delta \tilde{H})_T C_{Jo} \frac{K_{eq} e^{-E/RT_1} \tau}{1 + K_c \tau} = \frac{UA}{V} (T_1 - T_c) + \rho \hat{C}_p (T_1 - T_0);$$

IN FORMA CONCETTUALE LA SUDDETTA EQUAZIONE PUO' DIRSI CHE IL CALORE GENERATO DALLA REAZIONE, OGNUNO IL τ NUMERO, E' EQUIVALENTE AL CALORE CONTROSTISSIMO BILANCIO DEL SISTEMA CHE E' DATO DA DUE CONTRIBUTI, OGNUNO IL CALORE NETTO RITENUTO TRAMITE MECCANISMO CHIMISTICO E IL CALORE SCAMBIATO CON L'ESTERNO CON MECCANISMO NON CHIMISTICO. LE UNITA' DI MISURA DI QUESTI TERMINI SONO DOVREMO ENERGIE VOLUMETRICHE, SE DIVIDIAMO TUTTO PER $\rho \hat{C}_p$ OGNUNO PER KJ/(m³KS) (OIL CALORE SPECIFICO VOLUMETICO) SI OTTIENE:

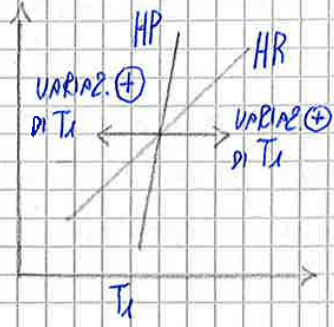
$$\Rightarrow \overset{(HR)}{\Delta T_{ad}} \frac{K_{eq} e^{-E/RT_1} \tau}{1 + K_c \tau} = \frac{UA}{V \rho \hat{C}_p} (T_1 - T_c) + \overset{(HR)}{(T_1 - T_0)};$$

CI POSSIAMO CONSIDERARE CHE SONO TUTTE DOVREMO TEMPERATURE IN QUANTO ΔT_{ad} E' UNA TEMPERATURA; IL TERMINO $\frac{K_{eq} e^{-E/RT_1} \tau}{1 + K_c \tau}$ HA LE STESSO UNITA' DI MISURA DELLA COSTANTE CHIMISTICA DI UNA REAZIONE CON COSTANTE CHIMISTICA, QUINDI L'INVERSO DI UN TEMPO, QUINDI MOLTIPLICANDO PER τ IL TUTTO E' ADIMENSIONATO. E INVECE PER:

$$\Rightarrow \frac{UA}{V \rho \hat{C}_p} = \left[\frac{J}{m^2 K} \frac{m^2}{m^3} \frac{m^3}{K} \frac{K}{J} \right] \text{ ANCHE QUESTO FATTORE E' ADIMENSIONATO QUINDI.}$$

RICORDIAMOCI CHE QUESTA ESPRESSIONE L'ABBIAO PIGLIATA PER UNA REAZIONE IRREVERSIBILE CON COSTANTE CHIMISTICA, PER

MAURO COME SI INDIVIDUA? ANCHE QUANTO È LA TEMPERATURA T_x USCENTE FACENDO FUNZIONARE IL REATTORE IN QUELLE CONDIZIONI? IL PUNTO STAZIONARIO È DATO DALL'INTERSEZIONE DELLA CURVA Q_{CORRE} , ANCHE DELLA CONDIZIONE IN CUI IL CALORE CONSUMATO PATEVALE LE CONDIZIONI È USUFRUO AL CALORE RITORSO CORRISPONDENTE, IL CHE CORRISPONDE AD UN PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA CON UN PROCESSO ISOTERMICO COME USUA QUASI TOTALITÀ DEI CASI DI INTERESSE PRATICO. SE LE CONDIZIONI IN CUI OPERA IL REATTORE CORRISPONDONO AL CASO (C) IL BILANCIO È SODDISFATTO (CALORE CONSUMATO = CALORE RITORSO) E DALL'INTERSEZIONE PASSA CIOSSOFO T_x IN ASCISSA. CONOSCENDO T_x RICHO LA CINETICA E QUINDI LA CONVERSIONE. ABBINATO UN SOLO STATO STAZIONARIO, QUINDI CALORE CONSUMATO E RITORSO SI EQUIVALGONO PER UN SOLO VALORE DI T_x . PER IL CASO (a) LA RETTA DI RITORSO HA STESSA PENDENZA, QUINDI U, A, V E C_p NON CAMBIANO, MA CAMBIA SOLO T_0 . SE T_0 È TALE DA NUOVO UNA RETTA (a), COME ANCHE PER LA (c), NO UN SOLO PUNTO DI INTERSEZIONE, MA STAVOLTA STA PIÙ IN BASSO. QUALI TRA I CASI (a) E (c) È DI NOSTRO INTERESSE? NEI CASO (c) ABBIAMO UN T_x PIÙ ELEVATO E SICCOME CI TROVIAMO NELLA ZONA ADETTA DELLA SINTESI, UNA DIFE CHE ABBIAMO UNA CONVERSIONE ELEVATA DEI REAGENTI; PER LA SITUAZIONE (a) T_x IN USCITA È BASSA, LA CONVERSIONE È BASSA E QUINDI IL REATTORE NON RISPONDE PERCHÉ LA TEMPERATURA DI INTERESSE NON È SUFFICIENTE A INNESCIARE LA REAZIONE, QUINDI TALE SITUAZIONE NON È DI GRANDE UTILITÀ; SICURAMENTE IL REATTORE È SICURO DAL PUNTO DI VISTA DEL CONTROLLO TORCIDO, MA NON PRODUCE NULLA. ADESSO VEDIAMO LA SITUAZIONE (b): SE LA TEMPERATURA INIBITIVA È TALE DA NUOVO UNA CURVA DI RITORSO CHE TAGLIA LA SINTESI IN QUALCUNO MODO, UNA DIFE CHE ABBIAMO 3 VALORI DELLA TEMPERATURA T_x NEI QUALI IL BILANCIO DI MATERIA È SODDISFATTO. NELLA SITUAZIONE 1 LA CONVERSIONE È BASSA, QUINDI È DI POCA UTILITÀ; NELLA SITUAZIONE 3 LA CONVERSIONE È ALTA QUINDI DI MAGGIORE INTERESSE PRATICO. MA COME È POSSIBILE CHE CON LE STESSO CONDIZIONI OPERATIVE SI POSSANO AVERE DUE DIVERSE SITUAZIONI DI PRODUTTIVITÀ? PENSIAMO AL FORNELLO DI CASA, SE MESCOLO ARIA E METANO A TEMPERATURA AMBIENTE PRATICAMENTE LA COMBUSTIONE NON AVVIENE; SCOCANDO LA SCINTILLA DELL'ACCENSIONE ELETTRICA, SEMPLI CON ARIA E METANO A TEMPERATURA AMBIENTE, SI AVVIA LA REAZIONE DELLA COMBUSTIONE CON RASOMENTAMENTO DI UNA TEMPERATURA FINALE MOLTO PIÙ ALTA E CON UNA CONVERSIONE QUASI COMPLETE. QUINDI DUE STATI POSSIBILI DI FUNZIONAMENTO. IL PUNTO 2 INVECE PARTECIPANTE SODDISFATTO LE EQUAZIONI DI BILANCIO, MA NELLA PRATICA NON LO POTREMO MAI USARE PERCHÉ È INSTABILE, COME SE COCCOPIAMO DI TENGERE UNA FACCINA SPESICA SU UNA SPESA BEN CURRICATA; BASTA UN PICCOLO SCOSTAMENTO DALLA SUA UNICA POSIZIONE DI EQUILIBRIO CHE LA FACCINA CADDE GIÙ. ALLO STESSO MODO PER LO STATO 2 BASTANO PICCOLE VARIEZIONI DELLE CONDIZIONI DI FUNZIONAMENTO, INSTABILI IN UN SISTEMA REALE, CHE IL PROCESSO SI INSTABILISCI.



QUESTE PICCOLE PERTURBAZIONI POSSONO ESSERE ASSOCIATE A PICCOLE VARIEZIONI DI TEMPERATURA MOMENTANEE. NELLA FIGURA ABBIAMO SOLO INSEGNATO IL PUNTO DI INTERSEZIONE TRA LE DUE CURVE. SI OSSERVA CHE LA CURVA DI PRODUZIONE TERMICA HA PENDENZA MAGGIORE DELLA CURVA DI RITORSO. SUPPONIAMO CHE CI SIA UNA PICCOLA VARIEZIONE POSITIVA DI TEMPERATURA NEL REATTORE; ANDANDO VERSO DESTRA LA PRODUZIONE DI

STESSO VOLUME UTILI E QUINDI LO STESSO TEMPO DI PERMANENZA, IL SISTEMA OPERA IN STATO STAZIONARIO E QUINDI LA PORTATA IN FUNZIONE DELLE CORRENTI ALIMENTATE AI 2 REATTORI È LA STESSA; SE CONSIDERIAMO TUTTI I REATTORI ALLORA IL TEMPO DI PERMANENZA TOTALE È LA SOMMA DEI TEMPI DI PERMANENZA DI CASCUNA REATTORI CHE COMPONE LA SERIE, MA SICCOME I TEMPI DI PERMANENZA SONO TUTTI UGUALI, ALLORA SARÀ IL PRODOTTO TRA IL TEMPO DI PERMANENZA DI UN REATTORE E IL NUMERO DI REATTORI. SE SI INDICA CON m UNO SPECIFICO ELEMENTO DELLA SERIE, IL BILANCIO DI MATERIA IL REAGENTE A DIVENTA:

$\Rightarrow m(w_{A,m-1} - w_{A,m}) + V_{t,m} M_A R_{A,m} = 0$ CON $w_{A,m-1}$ CHE È IL REAGENTE A QUELLO CHE PROVIENE DAL REATTORE PRECEDENTE, MENTRE LA CONCENTRAZIONE LA INDICHIAMO CON IL PEDICE m PERCHÉ FACCIAMO RIFERIMENTO ALLA COMPOSIZIONE USCITA REATTORI CHE CORRISPONDE A QUELLA DELLA CORRENTE USCENTE, QUESTA POSSIAMO DISCRIVERLA COSÌ:

$$\Rightarrow m[(w_{A,0} - w_{A,m}) - (w_{A,0} - w_{A,m-1})] + V_{t,m} M_A R_{A,m} = 0;$$

$\Rightarrow m(\xi_{A,m} - \xi_{A,m-1}) = V_{t,m} M_A |R_{A,m}| \Rightarrow m(\Delta \xi_A)_m = V_{t,m} M_A |R_{A,m}|$; CON $(\Delta \xi_A)_m$ LA DIFFERENZA DEL GRADO DI CONVERSIONE IN QUEL REATTORE; QUANTITÀ PER IL 1° REATTORE IL GRADO DI CONVERSIONE IN INGRESSO È NULLO PER DEFINIZIONE. IL GRADO DI CONVERSIONE COMPLESSIVO SVILUPPATO DA QUESTI N REATTORI IN CASCATA SARÀ DATO DA: $\xi_{A,N} = \sum_{m=1}^N (\Delta \xi_A)_m$ QUINDI POSSIAMO SCRIVERE LA ESpressione:

$$\Rightarrow (\Delta \xi_A)_m = \frac{1}{m} V_{t,m} M_A |R_{A,m}| \Rightarrow \xi_{A,N} = \sum_{m=1}^N (\Delta \xi_A)_m = \frac{M_A}{m} \sum_{m=1}^N V_{t,m} |R_{A,m}|;$$

IN UN CASO IN CUI LA CINETICA DI REAZIONE POSSA DI TIPO LINEARE E IRREVERSIBILE E LA DENSITÀ PASSO COSTANTE, ALLORA POSSO USARE DI RETTANGOLI CON CONCENTRAZIONI UGUALI:

$$\Rightarrow C_{A,m-1} - C_{A,m} = K \tau_m C_{A,m} \text{ SICCOME IL VOLUME UTILI DI OGNI REATTORE SUPPLEMENTARE È LO STESSO, ALLORA:}$$

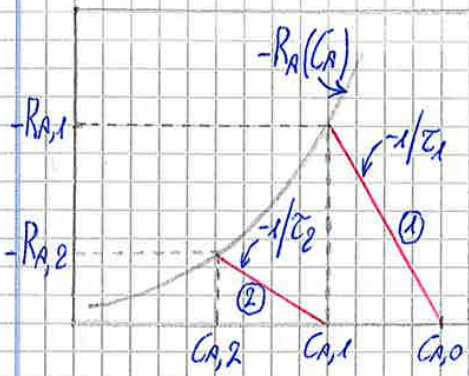
$\Rightarrow \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_m = \tau_N = \left[V_{t,m} \frac{1}{V_N} \right]$ CON $V_{t,m}$ IL VOLUME TOTALE DI REAZIONE, QUINDI LA SOMMA DI TUTTI I VOLUMI; QUINDI IL VOLUME TOTALE DI REAZIONE RAPPORATO ALLA PORTATA VOLUMETRICA CI DA IL TEMPO DI PERMANENZA COMPLESSIVO E QUINDI UGUALE $\tau = \tau_m N$. SE ADDESSO ANDIAMO AD ESPRIMERE IL RAPPORTO $C_{A,N}/C_{A,0}$ CON $C_{A,N}$ LA CONCENTRAZIONE USCITA REAGENTE A IN USCITA DALL'ULTIMO REATTORE, QUESTO LO POSSIAMO SCRIVERE COSÌ ABRODOTTO DI UNA SERIE DI QUOZIENTI, QUINDI:

$$\Rightarrow \frac{C_{A,N}}{C_{A,0}} = \frac{C_{A,1}}{C_{A,0}} \frac{C_{A,2}}{C_{A,1}} \dots \frac{C_{A,m-1}}{C_{A,m-2}} \frac{C_{A,N}}{C_{A,m-1}} \text{ QUINDI IL PRODOTTO DEI QUOZIENTI PER OGNI SINGOLO REATTORE;}$$

RICORDIAMOCI CHE PER UN SINGOLO REATTORE IN USCITA CON TEMPO DI PERMANENZA τ CON UNA CINETICA LINEARE PER TIPO $R_A = -K C_A$, ALLORA $C_{A,1}/C_{A,0} = (1 + K \tau_1)^{-1}$ CHE DERIVA DALLA RISOLUZIONE DEL BILANCIO INTEGRALE DI MATERIA E IL COMPONENTE A; PER IL SECONDO REATTORE IN USCITA AVREMO $C_{A,2}/C_{A,1} = (1 + K \tau_2)^{-1}$ E COSÌ VIA. QUINDI IL

Storie Reattive di A) si avvicina a quella di un PFR (e cui prestazioni sono più performanti di quelle di un Reattore riscaldato).

Se abbiamo reattori con cinetici complessi, in particolare siamo in una situazione in cui non tutti i reattori hanno lo stesso volume e la cinetica non è lineare, allora possiamo determinare le prestazioni complessive usando un metodo grafico:



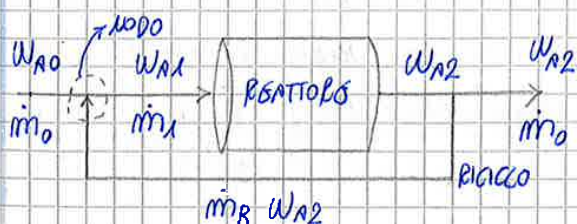
Per prima cosa occorre tracciare la curva che descrive la cinetica di reazione, quindi la velocità di reazione in funzione della concentrazione di un reagente: se la reazione passa di ordine 1 la curva sarà una retta. In questo caso consideriamo una serie di 2 reattori e in ascissa abbiamo fissato la concentrazione di reagenti $C_{A,0}$ al primo reattore che ovviamente sarà la più alta; questo punto andrà ad intercettare la curva di cinetica, ma in quale punto? La pendenza del

segmento è $-1/\tau_1$ angolo d'inclinazione del tempo di permanenza nel 1° reattore. Questo processo se in condizioni di reattività costante, andiamo a scrivere il bilancio dei componenti A nel 1° reattore, si ottiene:

$$\Rightarrow (C_{A,0} - C_{A,1})V = V_{r,1} R_{A,1} \text{ dividendo per } V: C_{A,0} - C_{A,1} = \tau_1 R_{A,1} \Rightarrow C_{A,1} = C_{A,0} - \tau_1 R_{A,1};$$

$\Rightarrow R_{A,1} = (C_{A,1} - C_{A,0}) \frac{1}{\tau_1}$ quindi il punto di intersezione ci dà la concentrazione $C_{A,1}$ e la velocità di reazione nel primo reattore; dal punto $C_{A,1}$ partiamo poi una nuova linea che rappresenta il bilancio molar per il componente A nel 2° reattore che avrà pendenza $-1/\tau_2$ quindi l'angolo del tempo di permanenza nel 2° reattore (pendenza negativa perché $C_{A,2} < C_{A,1}$ in processo attuale). quindi con N reattori si procede in questo modo fino a trovare la concentrazione in uscita dall'ultimo reattore della serie. Inoltre si può osservare che la pendenza del tratto

① è maggiore di quella del tratto ② e questo vuol dire che $\tau_2 > \tau_1$ quindi abbiamo un reattore più piccolo vicino ad uno più grande. con cinetici di ordine $m > 0$ la velocità di reazione è inversa all'input, ma poi la diminuisce a mano a mano che si esauriscono i reagenti e quindi la curva $-R_A(C_A)$ tende progressivamente a schiacciarsi sull'asse delle ascisse e quindi il segmento che rappresenta l'aumentamento della conversione diventa sempre più corto in quanto lo scostamento tra la concentrazione in entrata e quella in uscita diminuisce sempre di più.



Adesso usando il secondo sistema, questo reattore PFR con riciccolo; anche per questo può essere considerato un modello per reattori sistemi che non sono

QUINDI POSSIAMO ESPRIMERE UNA REAZIONE TRA GRADO DI CONVERSIONE AL NODO O GRADO DI CONVERSIONE IN USCITA DEL REATTORE:

$\Rightarrow \int_{F_{A1}}^R = \frac{R}{1+R} \int_{F_{A2}}$ se $R=0$ (NO RICICCO) ALLORA $\int_{F_{A1}} = \int_{F_{A2}}$. ADESSO USIAMO COSÌ LA VARIABILE PER GRADO DI CONVERSIONE SIA LOGITA A QUELLO CHE SUCCESSIVAMENTE REATTORI INTEGRANDO L'EQUAZIONE DI BILANCIO COEFFICIENTI MATERIA:

$$\Rightarrow V_t = m_1 \int_{F_{A1}}^{F_{A2}} \frac{dF_A}{M_A | R_A |} \quad (\text{UNICA X OGGI REATTORI}) = (1+R) \frac{m_0}{R} \int_{F_{A1}}^{F_{A2}} \frac{dF_A}{M_A | R_A |}$$

ADESSO MANCA SOLO DA ESPRIMERE LA CINETICA DI REAZIONE E PER SEMPLICITÀ CONSIDERIAMO UNA CINETICA UNISERIE ANCHE

SE IL DISCORSO VALE PER OGNI CINETICA ESPIRIMENTALE CON LA LEGGE DELL' POTENZA CON $m > 0$, AUMENTO PERÒ RAPIDAMENTE UN PO' PIÙ VELOCE, MA IL CONCETTO LO VALE LO STESSO. CON CINETICA UNISERIE:

$$\Rightarrow R_A = -K C_A = -K C_{A0} (1 - g_A) \Rightarrow V_t = (1+R) \frac{m_0}{M_A C_{A0}} \int_{F_{A1}}^{F_{A2}} \frac{dF_A}{K(1-g_A)} \quad \text{con } \frac{m_0}{M_A C_{A0}} \left[\frac{\text{kg mol}^{-1} \text{m}^3}{\text{m}^3 \text{kg mol}^{-1}} \right] = V_0$$

$$\Rightarrow V_t = (1+R) V_0 \int_{F_{A1}}^{F_{A2}} \frac{dF_A}{K(1-g_A)}$$

PER UN PROCESSO IN UNA REAZIONE DI DENSITÀ COSTANTE ED ESPRIMENDO TUTTO IN FUNZIONE DELLA CONVERSIONE RELATIVA. LA SOLUZIONE DI QUESTO INTEGRALE È:

$$\Rightarrow V_t = \frac{(1+R) V_0}{K} \ln \left[\frac{1 - \frac{R}{1+R} g_{A2}}{1 - g_{A2}} \right] = \frac{(1+R) V_0}{K} \ln \left[\frac{1+R(1-g_{A2})}{(1+R)(1-g_{A2})} \right];$$

SE $R=0$ SI ASSIEBUIAMO CHE SI OTTENGONO LE STESSO REAZIONE TRA CONVERSIONE RELATIVA E TEMPO DI RESIDENZA, O TRA CONVERSIONE RELATIVA E COORDINATA ASSIALE, CHE UNICAMENTE PER UN PFR IDEALE. ESPRIMENDO RISPETTO g_{A2} :

$$\Rightarrow g_{A2} = 1 - \frac{1}{(1+R)e^{\alpha} - R} \quad \text{con } \alpha = \frac{K V_t}{V_0 (1+R)}; \quad \text{se } R=0: g_{A2} = 1 - \frac{1}{e^{\alpha}} \quad \text{con } \alpha = \frac{K V_t}{V_0} = K \tau_c;$$

$$\Rightarrow g_{A2} = 1 - \frac{1}{e^{K \tau_c}} = 1 - e^{-K \tau_c}$$

LA REAZIONE CHE SI HA PER UN PFR CON CINETICA UNISERIE IRREVERSIBILE.

QUINDI SE IL RAPPORTO DI RICICCO È MOLTO PICCOLO IL SISTEMA HA PRACTICAMENTE LE STESSO PRESTAZIONI DI UN PFR IDEALE.

MA SE INVECE FACCIAMO TENDERE $R \rightarrow +\infty$:

$$\Rightarrow \frac{K V_t}{V_0 (1+R)} = \ln \left(1 + \frac{g_{A2}}{(1+R)(1-g_{A2})} \right) \approx \frac{g_{A2}}{(1+R)(1-g_{A2})} \Rightarrow \frac{K V_t}{V_0} \approx \frac{g_{A2}}{1-g_{A2}} \quad \text{ESPRIMENDO } g_{A2} =$$

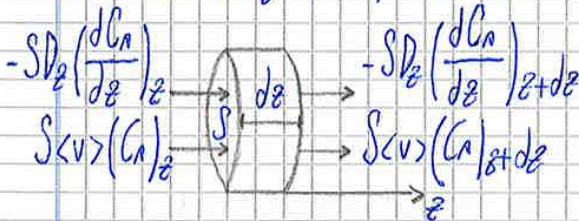
$$\Rightarrow g_{A2} = K \frac{V_t}{V_0} \frac{1}{1 + K \frac{V_t}{V_0}} = \frac{K \tau_c}{1 + K \tau_c}$$

È ESATTAMENTE LA CONVERSIONE RELATIVA SUIICOPATA DA UN CSTR A PARITÀ DI TEMPO DI RESIDENZA. È QUIO PERCHÈ SE PRESENDO TUTTA LA CORRENTE IN

USCITA E LA RIBUTTO NEL REATTORE, ALLORA LA COMPOSIZIONE DELLA CORRENTE (A) DIVENTA QUINDI UGUALE A QUELLA DI RICICCO CHE A SUA VOLTA È UGUALE A QUELLA DI USCITA; QUINDI IL REATTORE IN QUESTE CONDIZIONI LAVORA NELLA QUASI TOTALITÀ NELLE CONDIZIONI DI USCITA, PROPRIO COSÌ IL CSTR. QUINDI VARIANDO IL PARAMETRO R CI MUOVIAMO TRA UN PFR E UN CSTR,

IPOTIZZATO CHE I FENOMENI DIFFUSIVI POSSONO TRASCURCARE E CHE IL TRASPORTO DI MATERIA AVVIENESSA SOLO CON MECCANISMO CONVECTIVO. AUMENTO ANCHE VISTO CHE PER UN FLUIDO IN REGIME LAMINARE (VISCOSITÀ MOLTO ALTA) I VARI PICCOLI FLUIDI VIAGGIANO A VELOCITÀ DIVERSE IL CHE SI RIFLETTA IN UNA DIVERSA CONVESSIONE PER OGNI TIPO DI CORRENTI E SICCOME I FENOMENI DIFFUSIVI SONO PIUTTOSTO LENTI, QUESTE DIFFERENZE CO' LE ENTROVANTO ANCHE IN USCITA.

INIZIAMO CON I MODELLI E PARAMETRI TURBOLPI CONTINUI. IL PIÙ SEMPLICE DI QUESTI MODELLI, OLTRE A QUELLO CON RICERCO GIÀ VISTO, È IL MODELLO DELLA DISPERSIONE ASSIAC DI MATERIA, PIÙ COMPLESSO ABBE' UNTO CON MODELLO PD. IN QUESTO MODELLO ABBIAMO UN SOLO PARAMETRO AGGIUNTIVO RISPETTO IL CASO IDEALE, OLTRE LA DISPERSIONE ASSIAC DI MATERIA D_g ; È UN PARAMETRO DI CARATTERE DIFFUSIVO E HA LE STESSO UNITÀ DI MISURA DELLA DIFFUSIVITÀ MOLECOLARE DI MATERIA, OLTRE m^2/s , MA NON COINCIDE CON ESSA PERCHÈ RAPPRESENTA TUTTA UNA SERIE DI ASSUNZIONI RISPETTO IL CASO IDEALE COME LA DIFFUSIVITÀ DI MATERIA E FENOMENI DI MISCELAZIONE ASSIAC, OLTRE IL FLUIDO NON SI MUOVE COME UN PISTONE PISTO, MA PRESENTA FENOMENI DI RETRO MISCELAZIONE, OLTRE A CAUSA DI IMPERFEZIONI DI FLUSSO IL FLUIDO LOCUMONTE PUÒ TORNERE INDISTE. IL MODELLO PD, ESSENDO DERIVATO DAL MODELLO PER IDEALE, FUNZIONA BENE QUANDO LE ASSUNZIONI RISPETTO IL CASO IDEALE S'ABBASTANZA MODESTA; LE COMPONENTI CHE SI DIFCOSTRANO TOTALMENTE DAL CASO IDEALE, QUESTO MODELLO NON VA BENE. SE LE ASSUNZIONI DI COMPARTIMENTO RISPETTO IL MODELLO IDEALE SONO PICCOLE, ALLORA UO' PIRE CHE IL PARAMETRO D_g È PICCOLO, QUINDI PICCOLE DISPERSIONI DI MATERIA.



COME AL SOLITO PARLIAMO DI UN BILANCIO LOGICO DI MATERIA PER UN COMPONENTE CHIMICO J, HA STRUTTA ABBIAMO UN TERMINO AGGIUNTIVO AL FLUSSO DI MATERIA: NON SOLO IL TRASPORTO ASSIAC DI MATERIA DI NATURA CONVECTIVA, MA ANCHE UN TERMINO DI DISPERSIONE. PER

SEMPLICITÀ SI ASSUME CHE SI OPERI IN CONDIZIONI ISOTERMICHE E CON DENSITÀ COSTANTE IN MODO DA POTER USARE DIRETTAMENTE LE CONCENTRAZIONI MOLARI. POICHÈ SIAMO IN CONDIZIONI STABILIRI C_A PORTATA IN MASSA È LA STESSA SIA IN ENTRATA CHE IN USCITA E SICCOME LA DENSITÀ È COSTANTE, ALLORA È COSTANTE ANCHE LA PORTATA VOLUMETRICA E QUINDI LA VISCOSITÀ MOLTA DEL FLUIDO NON RAPPRESENTA IL BILANCIO DIVENTA:

$$\Rightarrow S\langle v \rangle (C_A)_{z+dz} - SD_z \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_{z+dz} = S\langle v \rangle (C_A)_z - SD_z \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_z + S dz R_A;$$

QUINDI NEL BILANCIO DOBBIAMO RACCOMANDARE IL CONTRIBUTO DEL FLUSSO DISPERSIVO; DA NOTARE CHE IL PARAMETRO D_g È ANALOGO ALLA DIFFUSIVITÀ DI MATERIA E QUINDI IL FLUSSO DISPERSIVO CO' SI ESPRIME IN MODO SIMILE A COME SI ESPRIMONO I FLUSSI DIFFUSIVI DI MATERIA, OLTRE IL PRODOTTO TRA UN COEFFICIENTE DIFFUSIVO E UN GRADIENTE DI CONCENTRAZIONE ASSIAC, L'UNICA COMPONENTE NON NELLA NOSTRO SISTEMA; QUESTO COEFFICIENTE DANQUE SONO IL PRODOTTO DI UN FLUSSO PER UNA SUPERFICIE IN CUI IL FLUSSO È ESPRESSO IN MODO ANALOGO ALLA LEGGE DI FICK E QUINDI CON LE SOSTANZE " " IN UNTA DA INDICARE CHE IL FLUSSO DISPERSIVO HA SENSO OPPOSTO A QUELLO IN CUI AUMENTA LA CONCENTRAZIONE. RICORDIAMOCI CHE IL GRADIENTE

mentre $C_A|z=0$ è la concentrazione di A nella sezione appena dentro il reattore, poiché la dispersione non è nulla, allora la concentrazione a sinistra della sezione di interesse è diversa da quella a destra, questo la sezione di interesse presenta una discontinuità del profilo di concentrazione, quindi all'inizio abbiamo un salto di concentrazione negativo perché C_{A0} è più grande di $C_A|z=0$.



questa condizione non è piacevole né è utile dire che all'inizio il reattore lavora con una concentrazione minore di quella di alimentazione. all'uscita le cose sono più semplici; anche in questo caso facciamo un bilancio dei componenti A nella sezione terminale:

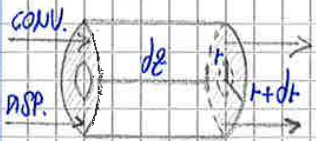
$\Rightarrow \langle v \rangle C_{A,L} = \langle v \rangle C_A|z=L - D_2 \left(\frac{dC_A}{dz} \right) \Big|_{z=L}$ il primo termine a secondo membro rappresenta il trasporto convettivo dentro il reattore, il secondo termine è il flusso dispersivo dentro il reattore; il primo membro invece è il flusso convettivo all'esterno dove non abbiamo dispersione di materia. analizzando la seconda derivata:

a) se $\left(\frac{dC_A}{dz} \right) \Big|_{z=L} > 0$ allora vuol dire che C_A in un punto prima dell'uscita è che non è possibile perché A è un reagente e quindi il suo valore non può aumentare in un tratto del reattore;

b) se $\left(\frac{dC_A}{dz} \right) \Big|_{z=L} < 0$ allora vuol dire che la concentrazione nella corrente uscente è maggiore di quella nel reattore e anche questo non è possibile;

l'unica ipotesi che soddisfa quel bilancio è che la derivata all'interno del reattore sia nulla il che in sostanza non è vero, ma nei reattori industriali si lavora e anche un certo grado di dispersione del reagente e questo comporta che la uscita di reazione sia molto bassa; e quindi prendendo un reattore sufficientemente lungo la condizione di derivata nulla della concentrazione di reagente appena prima dell'uscita è verificata, quindi la seconda condizione è la derivata nulla della concentrazione nella sezione finale del condotto. per le condizioni al contorno appena viste si sono trovate poche soluzioni analitiche; in particolare si sono trovate soluzioni analitiche solo le reazioni di ordine zero e di ordine uno di cui non stiamo qui a ricordare tutti i risultati, solo interessanti il fatto che se esprimiamo la conversione rispetto in funzione della coordinata spaziale: se si fa il limite per $D_2 \rightarrow 0$, allora si ottengono gli stessi risultati e un PFR ideale in cui la dispersione assume tempo a zero; se invece si fa il limite per $D_2 \rightarrow +\infty$ allora il volume della conversione che si ottiene è pari a quello di un CSTR, quindi anche il modello PD al variare del parametro caratteristico D_2 spazia tra i due estremi ideali del flusso a piston e del reattore miscelato. le stesse equazioni che esprimono il bilancio locale e le relative soluzioni che descrivono i profili associati di concentrazione si possono scrivere in forma adimensionata dividendo tutti gli argomenti e un volume di riferimento che nel caso della coordinata spaziale è la lunghezza L del reattore, quindi la coordinata spaziale adimensionata è $Z = z/L$ che ha un valore iniziale zero e un valore finale uno; per la concentrazione il volume di riferimento è la concentrazione iniziale C_{A0} , quindi la concentrazione adimensionata è $C_A = C_A/C_{A0}$ che ha un valore iniziale

QUANDO ABBIAMO NON SOLO GRADIENTI ASSIALI, MA ANCHE SIGNIFICATIVI GRADIENTI RADIALI E QUESTO AVVIENE SOPRATTUTTO IN SISTEMI NON ISOTERMI, ALLORA IL MODELLO MONODIMENSIONALE CHE PRECISAMENTE UNIFORMITÀ DI CONCENTRAZIONE E TEMPERATURA, SOLO LUNGO LA DIREZIONE ASSIALE, NON VA BENE. OCCORRE RITORNARE DEI MODELLI MULTIDIMENSIONALI IN CUI QUESTI GRADIENTI RADIALI DI TEMPERATURA E COMPOSIZIONE SONO TENUTI IN CONSIDERAZIONE; QUESTI MODELLI UNISCONO SOPRATTUTTO LE GEOMETRIE TUBOLARI DI FORMA CIRCOLARE COME LA TRASPORTE PARTICOLARE DEI REATTORI INDUSTRIALI. USANDO LA GEOMETRIA CILINDRICA MOSTRO DUE COORDINATE LINEARI E UNA ANGOLARE, MA VISTI LA SIMMETRIA DEL SISTEMA LE COORDINATE ANGOLARI COSÌ LA PASSIAMO DALLA PARI E QUINDI LE UNICHE VARIABILI DA CONSIDERARE SONO QUELLE ASSIALI E QUELLE RADIALI. QUINDI SI SCRIVONO LE EQUAZIONI DI BILANCIO E UN VACUO DI CONTROLLO COSTITUITO DA UN ANELLO CILINDRICO:



QUESTO ANELLO CILINDRICO HA UNO SVECCIA ASSIALE dz ED È UN GUSCIO COMPRESO TRA DUE SUPERFICIE CILINDRICHE, QUELLE ESTERNA DI RAGGIO r , QUELLE INTERNA DI RAGGIO $r+dr$. ABBIAMO DEI FLUSSI ASSIALI E DEI FLUSSI RADIALI: ENTRANO DEI FLUSSI ASSIALI DENTRO DUE COPERCHI CIRCOLARI CHE SI COMPONGONO DI DUE CONTRIBUTI, UNO DI NATURA CONVETTIVA E UNO DI NATURA DISPERSIVA, SIA IN ENTRATA CHE IN USCITA. RISPETTO A PRIMA NON CAMBIA NULLA SOLO CHE LA SUPERFICIE SU CUI AGISCONO QUESTI FLUSSI NON È PIÙ TUTTA \int , MA È DATA DA: $\pi r^2 - \pi (r+dr)^2 = \pi r^2 - \pi (r^2 + 2rdr + dr^2) = -2\pi r dr$. POPO ABBIAMO ANCHE UN FLUSSO RADIALE CHE ENTRA DALLA SUPERFICIE CILINDRICA INTERNA ED ESCE DALLA SUPERFICIE CILINDRICA ESTERNA; QUESTO FLUSSO RADIALE NON CONTIENE IL CONTRIBUTO CONVETTIVO PERCHÉ NON C'È COMPONENTE RADIALE NELLA VELOCITÀ DEL FLUIDO, MA SICCOMO C'È UN GRADIENTE RADIALE DI CONCENTRAZIONE, ALLORA C'È UN FLUSSO RADIALE DISPERSIVO. QUESTO FLUSSO RADIALE DISPERSIVO È PIÙ DIFFICILE DA ESPRIMERE KENO AGISCE SU UNA SUPERFICIE LINEARE; QUESTO FLUSSO ENTRA NELLA SUPERFICIE INTERNA DATA DA $2\pi r dr$ ED ESCE DALLA SUPERFICIE CILINDRICA AUMENTANDO ANCHE DA $2\pi (r+dr) dr$. QUINDI ABBIAMO:

$$\Rightarrow 2\pi r dr \langle CV \rangle (C_A)_z - 2\pi r dr D_z \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_z - 2\pi (r+dr) D_r \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_r + 2\pi (r+dr) dr R_A =$$

$$= 2\pi (r+dr) dr \langle CV \rangle (C_A)_{z+dz} - 2\pi (r+dr) dr D_z \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z+dz} - 2\pi (r+dr) dr D_r \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r+dr};$$

$$\Rightarrow \langle CV \rangle \frac{\partial C_A}{\partial z} - D_z \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - D_r \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = R_A \text{ con } D_r \text{ LA DISPERSIONE RADIALE DI NATURA, PER POTER RISOLVERE QUESTO TIPO DI EQUAZIONE DIFFERENZIALE OCCORRE RICORRERE A INTEGRAZIONI NUMERICHE. OLTRE ALLE CONDIZIONI AL CONTORNO X IL SISTEMA MONODIMENSIONALE (CONDIZIONI INIZIALI E CONDIZIONI AL CONTORNO CHIUSO O APERTO) POSSIBILI =$$

HO AGGIUNTO ANCHE ALTRE CONDIZIONI POSSIBILI CHE DERIVANO DALLA PRESSIONE DELLA REAZIONE SECONDA NOSTRE TERME DISPERSIVE RADIALI: LA PRIMA CONDIZIONE È CHE IL FLUSSO RADIALE HA UNO ZERO DUE REATTORI E LA SECONDA È CHE LA PRESSIONE DEL REATTORE SIA IMPERMEABILE AL FLUSSO DI A (NON SI FANNO REATTORI CON PALATI ATTRAVERSO DEI REAGENTI E PRODOTTI POSSONO PASSARE), QUINDI:

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad \text{TUTTAVIA CI SONO CASI REATTORI CHE SONO FATTI LE OSSERVAZIONI POSSIBILI}$$

vuoluto relativo, questo il qual viene tra il vuoto reale e lo stantamento e il vuoto complessivo del reattore, questo:

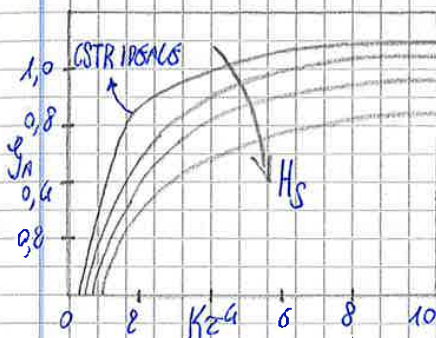
$$\Rightarrow H_g = V_g / V_t \text{ sotto HOLD UP STANTAMENTO; quindi il tempo effettivo di permanenza del fluido, questo quello efficace}$$

ai fini della conversione dei reagenti nei prodotti e dato da:

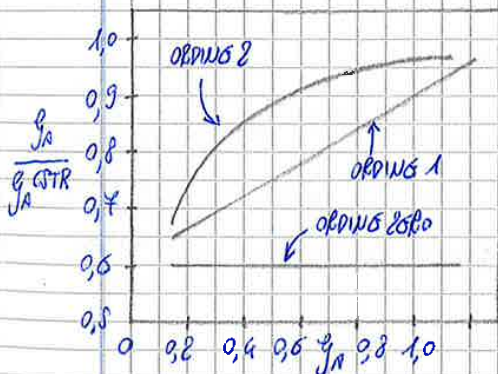
$$\Rightarrow \tau = \frac{V_t - V_g}{\dot{V}} = \frac{V_t}{\dot{V}} (1 - H_g) \text{ se } H_g = 0 \text{ ricadiamo nella definizione di CSTR IDEALE. Con successo nel conversione in un reattore in cui sono presenti zone stantanate? dipende dalla cinetica di reazione; se la cinetica della reazione fosse lineare nella forma } R_A = -K C_A, \text{ allora l'espressione della conversione è data da:}$$

se la cinetica fosse lineare nella forma $R_A = -K C_A$, allora l'espressione della conversione è data da:

$$\Rightarrow \frac{q_A}{J_A} = \frac{K \tau}{1 + K \tau} = K \frac{V_t}{\dot{V}} (1 - H_g) \frac{1}{1 + K \frac{V_t}{\dot{V}} (1 - H_g)}$$



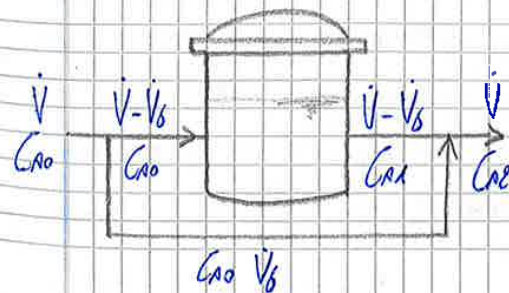
osservando la conversione relativa dei reagenti chimici in funzione del tempo di permanenza $K \tau$ con $\tau = V_t / \dot{V}$ rispetto al CSTR IDEALE, si ottengono delle curve di questo tipo in cui quella più alta è riferita al reattore mescolato ideale; al crescere delle zone stantanate abbiamo una conversione che, a parità di tempo risulta inferiore. tanto più è grande H_g tanto più negativo è l'effetto sulla conversione finale.



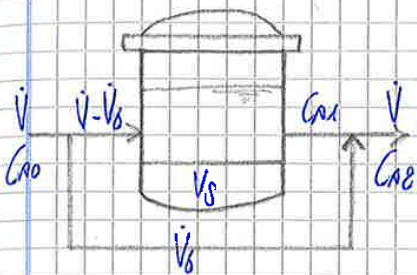
possiamo avere le prestazioni di un reattore ideale CSTR e di un sistema reale con zone stantanate al variare della cinetica di reazione. in particolare si osserva che al crescere dell'ordine di reazione l'effetto negativo delle zone stantanate diminuisce. per le reazioni di ordine zero la differenza tra le prestazioni di un sistema ideale e quello di uno con zone stantanate non dipende dalla conversione relativa; in una reazione di ordine zero abbiamo una reazione lineare tra tempo di permanenza e conversione relativa,

quindi vista la linearità dell'effetto delle zone stantanate e della cinetica di reazione questo fa in modo che la conversione relativa non vari, il che non è vero per reazioni di ordine superiore. questi curve vengono tracciate per un certo valore di H_g , al variare di questo parametro le curve risultano caratteristiche diverse, ma con lo stesso principio.

nel caso più semplice di reazioni dovute ad una corrente di BY-PASS abbiamo il BY-PASS diretto:



una quota della corrente primaria si miscela direttamente con la corrente uscente con il tempo di permanenza nullo, quindi miscela corrente di BY-PASS non abbiamo conversione dei reagenti; la corrente contenuta nel reattore non ha portata nulla rispetto quella di un CSTR IDEALE,



OLTRE AI DUE MODELLI GIUSTI PIU' PRECISI ABBIAMO POI TUTTE LE COMBINAZIONI POSSIBILI. UNA DI QUESTE CONSISTE NELLA COMBINARE LE DUE ASSUNZIONI, CIOE' UN REATTORE IN CUI OLTRE AD AVERE DUE ZONE STRUTTURATI INSEPPICCI NEI QUALI UN CORRENTE DI BY-PASS DIRETTA. QUINDI IL BILANCIO DELLA QUOTA DI CORRENTE CHE ATTENGERSI IL REATTORE TIENE CONTO DELLE ZONE STRUTTURATI E POI UN SECONDO BILANCIO TIENE CONTO DELLA RISCALDEZIONE:

$$\Rightarrow (C_{CAI} - C_{CRO})(1 - \beta) = \frac{V_1}{V} (1 - H_D) R_{HX};$$

$$\Rightarrow C_{CAE} = \beta C_{CRO} + (1 - \beta) C_{CAI};$$

PER UNA REAZIONE CON COSTANTE CINETICA DEL TIPO $R_{HX} = -K C_{CAI}$ AVREMO:

$$\Rightarrow Y_{AE} = 1 - \frac{C_{CAE}}{C_{CRO}} = (1 - \beta) \left[1 - \frac{(1 - \beta)}{(1 - \beta) + H_D K \frac{V_1}{V}} \right];$$

IN QUESTO CASO AVREMO 3 PARAMETRI, CIOE' IL TEMPO DI RESIDENZA NEI CORRESPONDENTI SISTEMI IDEALI, IL PARAMETRO β (QUOTA DI CORRENTE CHE PASSA IL REATTORE) E IL PARAMETRO H_D , CIOE' LA QUOTA DI CALORE UTILE SCAMBIOATA. POSSIAMO INTERPRETARE ULTERIORI ANCHE IL CASO SUPPONENDO CHE LE ZONE NON SIANO TOTALMENTE STRUTTURATI, MA POSSONO RAPPRESENTARE COME IL POSTO DEL REATTORE, CIOE' UN SPAZIO UNIFORME DI REATTORI CHE NON E' INTERESSANTE AL RICHIAMO CONTINUO DOVUTO ALL'INERZIA O DI UNA CORRENTE E ALL'USCITA DI UN'ALTRA, MA CHE SEMBRA NATURALI CON LA SUA DINAMICA DEL REATTORE, PER QUANTIFICARE QUESTO SCAMBIO DI MATERIA CON UN COEFFICIENTE DI TRASFERIMENTO DI MATERIA O UNA SUPERFICIE DI SCAMBIO, OPPURE CON UNA CORRENTE DI INTERSCAMBIO DICENDO CHE IL REATTORE RIVOLTO RISCALDATA SEMBRA NATURALI CON UNA PARTE DEL VOLUME AL SUO INTERNO COME SE CI FOSSE UNA CORRENTE DI INTERSCAMBIO; SI PUO' IPOTIZZARE CHE ANCHE QUESTA FORMA SIA RAPPRESENTANTE RISCALDATA, QUINDI COME SE AVESSIMO DUE ZONE, UNA RAPPRESENTATA DALLA CORRENTE PRIMA E L'ALTRA CHE SEMBRA NATURALI NEI DUE USUAI CON IL SISTEMA E STAZIONARIO E QUINDI IL VOLUME DELLE DUE PORZIONI DELLE REATTORI COSTANTI NEL TEMPO (LE DUE CORRENTI DEVONO ESSERE UGUALI IN PORTATA). UN'ULTERIORE ANNOTAZIONE CHE POSSIAMO CITARE E' QUELLA DEL BY-PASS CONTRARIATO: SE UNA QUOTA DELLE CORRENTI PRIMAFA ATTRAVERSA IL REATTORE E POI RISCALDESI CON LA CORRENTE USCENTE E CON UN TEMPO DI RESIDENZA NON NUOVO, IN QUESTO TEMPO I REAGENTI SI TRASFERISCONO IN PRODOTTI E QUINDI QUELLA CORRENTE DI BY-PASS DIVENTA EQUIVALENTE AD UN REATTORE TURBOLENTO IDEALE IN PARALLELO CON IL REATTORE RISCALDATA. QUINDI POTREMO AVERE UNA PORTATA USCENTE CHE POSSA ATTENGERSI IL TURBOLENTO E UNA PORTATA MOLTO PIU' PICCOLA CHE PASSA NELLA CISTR E RICORDA IL SISTEMA SPAZIATO AD UN TURBOLENTO IDEALE; IN CASO CONTRARIO AVREMO QUANDO SI TRATTA AD UN CISTR IDEALE. IN QUESTO CASO IL NUMERO DEI PARAMETRI RAPPRESENTA ANCORA IN QUANTO, OLTRE A β , DOBBIAMO CALCOLO QUANTO E' GROSSO IL REATTORE TURBOLENTO RISPETTO AL RISCALDATA, QUINDI LA RIPARTIZIONE DEL VOLUME UTILE TOTALE NELLE DUE QUOTE (PARAMETRO α).

ADDESSO IL PROBLEMA CHE CI DOBBIAMO PORRE CONCERNE IL DISTRIBUZIONE DEI PARAMETRI DEL MODELLO CARRI-STURTO, UN

RICORDO PASSIAMO DALLO ESPRIMENTO AL PRODOTTO $E(t)dt$ OUNDO LA PROBABILITÀ DI SCOTTENTI RICIDI CON TEMPO DI PERMANENZA COMPRESO TRA t E $t+dt$;

2) $F(t)$ È UNA FUNZIONE CUMULATIVA CHE RAPPRESENTA LA PROBABILITÀ DI SCOTTENTI DI RICIDO URGENTI DUC SISTEMA CON TEMPO DI PERMANENZA MINORE O UGUALE A t ;

3) $J(t)$ ANCH'ESSA È UNA FUNZIONE CUMULATIVA CHE RAPPRESENTA LA PROBABILITÀ DI SCOTTENTI DI RICIDO CON TEMPO DI PERMANENZA MAGGIORE O UGUALE A t E QUINDI È COMPLEMENTARE ALLA $F(t)$.

DA QUESTE DEFINIZIONI SI POSSONO RICAVARE ALCUNE DESCRIZIONI IMPORTANTI:

$\Rightarrow \int_0^{\infty} E(t)dt = 1$ INFATTI LA PROBABILITÀ DI SCOTTENTI RICIDI CON TEMPO DI PERMANENZA COMPRESO TRA ZERO E INFINITO NON PUÒ CHE ESSERE UNITARIA;

$$\Rightarrow F(t) = \int_0^t E(t)dt; J(t) = \int_t^{\infty} E(t)dt; J(t) = 1 - F(t); E(t) = \frac{dF}{dt} = -\frac{dJ}{dt};$$

QUESTE FUNZIONI POSSONO ESSERE RIPORTATE NEI ORIGINI, OUNDO AL TEMPO $t=0$, OPPURE POSSONO ESSERE RIPORTATE AL TEMPO MEDIO DI PERMANENZA DEL SISTEMA, OUNDO IL MOMENTO DI ORDINE 1 DELLA DISTRIBUZIONE $E(t)$:

$\Rightarrow M_{t,1} = M_0 = \int_0^{\infty} t E(t)dt = \bar{t}$; NOTARE CHE LE DIMENSIONI DI $E(t)$ È $[1/t]$, MENTRE INVECE LE FUNZIONI CUMULATIVE SONO ADIMENSIONATE; IL MOMENTO DI ORDINE ZERO M_0 DELLE FUNZIONI CUMULATIVE, OUNDO IL MOMENTO DI ORDINE 1 DELLA $E(t)$, HA LE DIMENSIONI DI UN TEMPO. SCRITTO COSÌ IL TEMPO MEDIO DI PERMANENZA COINCIDE CON IL TEMPO DI PORTAMEN-
TA EFFETTIVO NEL CASO DI PFR E COSTE IGUALI, OUNDO IL RAPPORTO TRA UOCCO UTILE E PORTATA DI ADOTTANTI-ONIS; IL SISTEMA NON IDEALE QUESTO NON È SEMPRE VERO. I MOMENTI DELLE NOSTRE DISTRIBUZIONI CI POSSIAMO RIPORTARE AL TEMPO MEDIO INVECE CHE AL TEMPO ASSOLUTO, IN PARTICOLARE I MOMENTI PIÙ USATI NELLE DISTRIBUZIONI PER PARAMETRI DEL NOSTRO MODELLO SONO I MOMENTI DI ORDINE 2 LEGATO ALLA VARIANZA σ_t^2 DELLA DISTRIBUZIONE, OUNDO UNA MISURA DELLO SCOSTAMENTO DEI VALORI TEMPI DI PERMANENZA RISPETTO LA MEDIA:

$$\Rightarrow \sigma_t^2 = M_{t,2} - M_0^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t)dt = M_{t,2} - \bar{t}^2; M_{t,m} = \int_0^{\infty} t^m E(t)dt;$$

IN CASO DI UN MODELLO CON UN NUMERO OSCULTO DI PARAMETRI E QUINDI IN PRESENZA DI UN NUMERO LIMITATO DI PA-
RAMETRI POSSIAMO STUDIARE LA RISPOSTA DEL SISTEMA ATTRAVERSO LA UNICITÀ DI UN NUMERO LIMITATO DI MOMENTI; QUANDO CI
ORDINE ZERO CI SERVE POCO, QUELLI DI ORDINE 1 E DI ORDINE 2 INVECE CI CONSENTONO DI DETERMINARE PIÙ PARAMETRI, OUNDO
IL TEMPO DI PORTAMEN-
TA EFFETTIVO E LA VARIANZA CHE NEL CASO DEL MODELLO PD IL SISTEMA È LEGATO ALLE DISPERSIONI
ASSIEME DI MATERIA (IL MODELLO PD INFATTI HA 2 PARAMETRI, OUNDO TEMPO MEDIO DI PERMANENZA E D_{p2}).

COME USARETRA POCO QUESTE FUNZIONI DISTRIBUTIVE RAPPRESENTANO LA RISPOSTA DEL SISTEMA A DISTURBI STANDARD.
IL PRINCIPIO GENERALE È CHE I MOMENTI DELLE FUNZIONI CUMULATIVE SONO DI ORDINE SUPERIORE, PER ESSEMPIO IL
MOMENTO DI ORDINE ZERO DELLA F DRENDE DAL MOMENTO DI ORDINE 1 DELLA E ; QUESTI MOMENTI DESCRIVONO IL COMPOR:

DISPOSIZIONE ASSIEME DI MATERIA GRANDE O PICCOLA. QUESTO PROBLEMA SI BASANO SULLO STUDIO DELLA RISPOSTA DINAMICA DEL REATTORE. IL TERMINO DINAMICO INDICA QUALCOSA CHE HA UNA MISCela TEMPO, VOGLIAMO POTREMO ANCHE PARLARE DI RISPOSTA NON STAZIONARIA = NELLA DEL REATTORE, QUANDO FACCIAMO LAVORARE IL REATTORE IN CONDIZIONI NON STAZIONARIE (CONTINUA QUALCOSA CHE HA NEL TEMPO). LA DISTRIBUZIONE DEI TEMPI DI PERMANENZA CI INTERESSA CON I REATTORI CONTINUI, QUINDI NOI BIANCHI NELLA CORRENTE ENTRANTE E USCENTE, IL TERMINO DI CONSERVAZIONE, HA SICURTÀ AD ESSO C'È PRESENTE IN CONDIZIONI NON STAZIONARIE DOVE DOBBIAMO AGGIUNGERE ANCHE L'ACCUMULO. LE EQUAZIONI DI BILANCIO E COSTI REATTORI CONTINUI CONTENGONO OTTO REATTORI E QUINDI AGGIUNGERE ANCHE QUELLO PER IL TEMPO BANDO LA RISOLUZIONE DEI BILANCI PIÙ COMPRESSE = SE, DECIDENDO NELLA DI SELEZIONARE IL TERMINO DI CONSERVAZIONE, QUANDO DOBBIAMO PER FUNZIONARE IL REATTORE DOVE CI SONO ALCUNE REAZIONI CHE SONO E STOPPANDO IL COMPORTAMENTO REALE DINAMICO; QUINDI DOBBIAMO USARE QUELLE SOSTANZE CHE NON REAGISCONO, QUANDO ANCHEMENTE INSERITI E PER INDURRE UNA CONDIZIONE NON STAZIONARIE DOBBIAMO CONTINUARE CON CONDIZIONI IN CUI OPERA IL REATTORE. SI TENTA DI ALIMENTARE IL REATTORE CON UNA SOSTANZA CHE NON REAGISCA NE CON LE PAROLE NE CON IL SOLVENTE, ESSA USATA MOMENTANEA CON UNA CERTA CONCENTRAZIONE E UN CERTO LAVORO DI TEMPO PER PORTARLA A UN CERTO PUNTO VARIA LA NELLA INTERESSA DEL REATTORE E USARE PER COTTA UNA MISCela TEMPO LA CONCENTRAZIONE DI QUESTA SOSTANZA NELLA CORRENTE USCENTE. QUESTE SOSTANZE CHE SI INSERISCONO SONO DETTE TRACCIANTI E LA SUA CONCENTRAZIONE NELLA CORRENTE ENTRANTE VARIA CON UNA CERTA LEGGE, MENTRE LA RISPOSTA DINAMICA È DATA DALLA LINEA DI MISCela TEMPO DELLA CONCENTRAZIONE DI TRACCIANTE NELLA CORRENTE USCENTE. LE CARATTERISTICHE DELLE SOSTANZE TRACCIANTI SONO: 1) DEVONO ESSERE CHIMICAMENTE INERTI IN RISPETTO A NON AVERE TEMPI DI CONSERVAZIONE DI MATERIA; 2) NON DEVONO ESSERE ADSORBITI DA PARTE DI SOSTANZE SOLIDE PRESENTI NEL REATTORE IL CHE RENDERE DIFFICILE TRACCIARE SOSTANZE DI QUESTO TIPO, RICORDA SI PROPORZIONARE PARCHE DI SOSTANZE E IL CUI EQUILIBRIO DI ADSORBIMENTO SI POTREBBE SPOSTATO VERSO LA PARTE NON ADSORBITA; 3) DEVONO ESSERE ELEGANTI E UNA MATEMATICA, OGNUNO DEVO ESISTERE UN TEMPO DI RESUBSTITUZIONE È RAPIDO CHE AVVERA IN CONTINUO SULLA CORRENTE USCENTE E CHE PUÒ PERMETTERE DI CALCOLARE LA CONCENTRAZIONE TRACCIANTE LA RESUBSTITUZIONE A CUI PROPORZIONARE, PER ESISTENZA UNA SOSTANZA DISPONIBILE IN SOLI, QUINDI SI PUÒ PERMETTERE UN ACCUMULO SULLA CORRENTE USCENTE CHE NEPERANDO LA COMPLETAMENTE IN PRESENZA DI AVERE UNA RESUBSTITUZIONE QUASI Istantanea DELLA CONCENTRAZIONE, OPPURE POSSO SPERIMENTARE L'ASSORBIMENTO DI RADIAZIONE OSCILLOMETRICA CON UNA SOSTANZA COLORATA CHE ASSORBE CERTE LUNGHEZZE D'ONDA DELLA LUCE FACENDO QUINDI UNA RESUBSTITUZIONE POTOMETRICA CHE PUÒ DA UNA RISPOSTA MOLTO RAPIDA; 4) NON DEVONO ESSERE RISCHI COSTI ALLA SUA MANIPOLAZIONE, NON DEVONO ESSERE TOSICI, NON INFIAMMABILI E NON ESPLOSIVI. I TRACCIANTI PIÙ USATI SONO LE SOSTANZE SCOTTREATTIVE E I COLORANTI E PER QUESTE ATTIVITÀ SI INTENDONO ANCHE SOSTANZE CHE ASSORBANO NEL CAMPO DEL UV E CHE PUÒ ASSORBIRE ELEGANTE ANCHE A BASSE CONCENTRAZIONI CON UN'ALTA POTOMETRICA, QUINDI DALLA RISOLUZIONE DELLE EQUAZIONI DI BILANCIO IN QUESTE CONDIZIONI OTTIENIAMO UNA EQUAZIONE CHE PUÒ DESCRIVERE LA RISPOSTA DEL SISTEMA; ABBIAMO DETTO CHE CI INTERESSA STUDIARE LA DINAMICA DEL SISTEMA QUANDO NON SIAMO SICURI DEL SUO COMPORTAMENTO E SE NELLE CONDIZIONI IN CUI OPERA E ESISTE LA DISPERSIONE

zione di momento, questo si tratta di integrare numericamente una funzione sotto forma di dati discreti; un semplice metodo che si può usare è quello di suddividere l'intervallo di tempo in cui è stata condotta la prova in tanti sottointervalli (algoritmo di Simpson).

Il disturbo più semplice da realizzare è il cosiddetto impulso, ovvero l'introduzione istantanea di una quantità di traccianti nella corrente d'effluente; il disturbo impulsivo è rappresentato da una funzione dotta δ di picco e corrisponde ad una concentrazione che va ad infinito in un intervallo pari a zero, indicando con m_T la quantità totale di traccianti introdotta nel momento in cui si realizza il disturbo risulta che:

$$\Rightarrow \int_0^{\infty} C_T(t) dt = m_T$$
 con C_T la concentrazione di traccianti, quindi in sostanza la quantità di traccianti che introduciamo è la stessa che poi uscirà dal reattore. La funzione distributiva $E(t)$ è la risposta al tipo normalizzata al disturbo impulsivo, normalizzata nel senso che se la dividiamo per la quantità totale di traccianti introdotta, questo:

$$\Rightarrow E(t) = \frac{C_T(t)}{\int_0^{\infty} C_T(t) dt} = \frac{C_T(t) V}{m_T} \left[\frac{\text{kg/m}^3}{\text{m}^3} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot \frac{1}{\text{kg/m}^3} \right] = [1/\text{s}];$$

ovviamente nella pratica non si riesce a realizzare un impulso ideale, ma si cerca di introdurre una quantità finita di traccianti in un tempo molto breve per esempio attraverso un sistema di iniezione. Il tempo medio di permanenza è dato dal seguente quoziente:

$$\Rightarrow \bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C_T(t) dt}{\int_0^{\infty} C_T(t) dt}$$

ovvero il quoziente tra il momento di ordine 1 della $E(t)$ e dello stesso integrale definito come m_T/V . Il numero di mesi di traccianti introdotti e la portata volumetrica sono due grandezze note quando è svolto la

prova sperimentale, quindi l'integrale al denominatore è determinato dalle condizioni in cui avviene il reattore. La prova sperimentale ci fornisce quindi un tabella di una serie di valori di concentrazioni di traccianti a certi valori di tempo e ottenendo la curva $C_T(t)$; a questo punto si moltipicano tra di loro C_T con i corrispondenti valori di tempo. Se ragionassimo in termini di tabella, la prima colonna contiene i valori del tempo, la seconda da colonna i valori di C_T misurati e la terza colonna il prodotto $t \cdot C_T(t)$; adesso si prendono i valori della prima colonna e della terza e si rappresentano in forma di grafico, dopo di che si calcola l'integrale della curva tra zero e infinito con dei metodi numerici. Osservando che per $t \rightarrow +\infty$ la concentrazione di traccianti tende a zero perché siccome in entrata se ne è introdotta una quantità finita in uscita si ricorre a un segnale che all'inizio cresce e un certo tempo, raggiunge un massimo e poi inizia a decadere perché il reattore è sempre alimentato dalla corrente fluida, ma di traccianti non ce n'è più. Quello che succede dunque è che spostando la curva in tanti sottointervalli, i tempi molto lunghi i vari contributi infinitesimi diventano sempre più piccoli e quindi si ottengono tabella sempre più piccole e ci si può anche interrompere prima troncando ad un certo valo-

NUOVO DI MASSA TOTALE; RISPETTO LA MASSA TOTALE IL SISTEMA È STAZIONARIO E SI COME ABBIAMO POSTO CHE LA DENSITÀ È COSTANTE E EQUIVALE A DIRE CHE IL SISTEMA È STAZIONARIO RISPETTO AL VOLUME TOTALE. QUINDI IL SISTEMA HA VOLUME COSTANTE SE LA PORTATA VOLUMETRICA ENTRANTE È UGUALE A QUELLA USCENTE, QUINDI $V_c = V_u = V$ CHE È QUELLO CHE ABBIAMO SCRITTO NEL BILANCIO. DIVIDENDO TUTTI I TERMINI PER V SI OTTIENE:

$\Rightarrow \tau \frac{dC_T}{dt} + C_{T,u} = C_{T,e}$ SE NON CI SONO REAZIONI STAGNANTI τ E \bar{t} COINCIDONO. ADESSO SUPPONIAMO CHE IL DISTURBO SIA UN IMPULSO PER CUI UNGONO LE SEGUENTI CONDIZIONI:

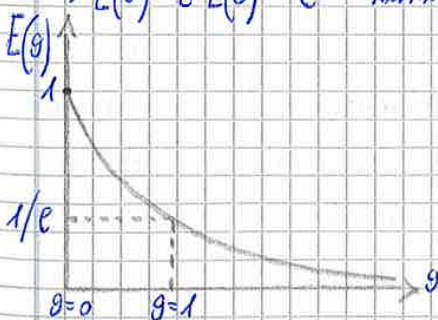
$\int_{t=0}^{\infty} C_{T,u} = C_T = m_T / V_f$ SI MANTIENONO LE STESSA CONDIZIONI DEL SISTEMA PERPETUAMENTE INDETERMINATO, QUINDI IL TEMPO DOPO LA CONCENTRAZIONE DI TRACCIANTE NELLA CORRENTE USCENTE È UGUALE A QUELLO DEL PULSO DENTRO IL REATTORE. SUBITO DOPO IL TEMPO DOPO LA CONCENTRAZIONE DI TRACCIANTE NELLA CORRENTE ENTRANTE È ZERO, QUINDI LA CONCENTRAZIONE È DIVERSA DA ZERO SOLO PER UN Istante IN CUI INTRODUCIAMO IL TRACCIANTE. QUINDI A UN TEMPO $t > 0$ L'EQUAZIONE DI BILANCIO SI RIDUCE A:

$\Rightarrow \tau \frac{dC_T}{dt} + C_T = 0 \Rightarrow \frac{dC_T}{C_T} = -\frac{dt}{\tau}$ INTEGRANDO CON LE CONDIZIONI AL CONTORNO $t=0 \Rightarrow C_T = m_T / V_f$:

$\Rightarrow C_T(t) = \frac{m_T}{V_f} e^{-t/\tau}$ QUINDI LA RISPOSTA DEL SISTEMA CSTR AD UN DISTURBO IMPULSIVO, UN ESPONENZIALE DECROSCENTE CHE CI DICE CHE AL TEMPO $t=0$ VALORE $C(t=0) = m_T / V_f$; PER $t \rightarrow +\infty$ LA CONCENTRAZIONE DI TRACCIANTE QUANTITATIVAMENTE TORNANDO A ZERO. LA FUNZIONE $E(t)$ SARÀ DATA DA:

$\Rightarrow E(t) = C_T(t) \frac{1}{\int_0^{\infty} C_T(t) dt} = C_T(t) \frac{1}{(m_T / V_f) \tau} = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$ RISPETTO AL TEMPO ADIMENSIONATO $\theta = t/\tau$ ALLORA SCRIVIAMO:

$\Rightarrow E(\theta) = \tau E(t) = e^{-\theta}$ ANDANDO A RAPPRESENTARE GRAFICAMENTE LA RISPOSTA ABBIAMO:



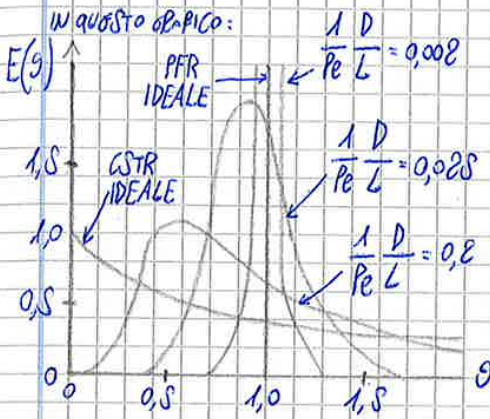
IL VALORE INIZIALE È QUELLO DATO A $\theta=0$ QUINDI $e^{-0} = 1$; SE INVECE CONSIDERIAMO $\theta=1$ IL VALORE CORRISPONDENTE È $e^{-1} = 1/e$. SE AVESSIMO INVECE RAPPRESENTATO $E(t)$ IL VALORE INIZIALE A $t=0$ ERA $1/\tau$, PER $t = \tau$ INVECE SAREBBE STATO $1/e \cdot \tau$.

PER UN DISTURBO A GRADINO INVECE L'EQUAZIONE DI BILANCIO È LA STESSA, CAMBIANO SOLO LE CONDIZIONI AL CONTORNO:

$\int_{t=0}^{\infty} C_{T,u} = C_T = C_{T0}$ $\Rightarrow C_T(t) = C_{T0} (1 - e^{-t/\tau})$ IL TIPO DI FUNZIONE È MOLTO SIMILE A QUELLO PRECEDENTE. LA FUNZIONE $F(t)$ CHE DESCRIVE LA RISPOSTA DEL SISTEMA AD UN GRADINO DIRETTO È DATA DA:

$\Rightarrow F(t) = C_T(t) \frac{1}{C_{T0}} = 1 - e^{-t/\tau}$ MENTRE $J(t) = 1 - F(t) = e^{-t/\tau}$ È LA RISPOSTA DEL GRADINO

TEMPO NOMINALE DI PERMANENZA; LA SOLUZIONE DELLE EQUAZIONI DI BILANCIO È LEGATA ALLE CONDIZIONI AL CONTORNO LEGATE ALLE CONDIZIONI OPERATIVE DEL SISTEMA E AL DISTURBO CHE INTERDUCE. LE CONDIZIONI CHE POSSIAMO IMPORRE SONO QUELLE LEGATE ALLA PERFORMANZA O MENO DELLE SEZIONI STRUTTURE AI RUSCI DISPERSIVI (CONDIZIONI CHIUSO O APERTO). IN CASO DI NOI IMPOSTIAMO LE CONDIZIONI CHIUSO - CHIUSO E IL TIPO DI RISPOSTA CHE OTTIENIAMO CON UN DISTURBO IMPULSIVO È RIASSUNTO



IL GRAFICO RAPPRESENTA UNA SERIE DI CURVE DI RISPOSTA IN CUI LA RISULTA DI PROBABILITÀ IN USCITA È GIÀ ESPRESSA RISPETTO AL TEMPO ADIMENSIONALIZATO. IN QUESTO MODO RIUSCITO A USARE IL UNICO CARATTERISTICO UNO CHE SU UNA SCALA DI TEMPO BASE CORRISPONDE A 2'. LE CURVE RAPPRESENTANO DIVERSI UNICI DI DISPERSIONE ASSIACI. E IL PFR IDEALE SI HA SECONDO UNA TRASCESSIONE IN USCITA DELL'IMPULSO, QUINDI UNA CURVA DI AZIONE INFINITA E AMPIEZZA NULLA. E UN CSTE IDEALE INUSCO SAPPINTO CHE

LA RISPOSTA AD UN IMPULSO È UN'OSPENSIVITÀ DECRESCENTE. RICORDIAMOCI CHE LA DISPERSIONE ASSIACA È INVERSEMENTE PROPORZIONALE AL PESCE DI INERZIA, QUINDI UN PESCE AUMENTO UNO DI PIÙ PICCOLA P_2 E QUINDI LE CURVE TENDONO AD AVVICINARSI AL COMPORTAMENTO DI UN PFR IDEALE. SE INUSCO P_2 AUMENTA E QUINDI $1/Pe$ DIMINUISCE, RICORDA IL PUNTO DI PARTENZA SCORRE SEMPRE DI PIÙ E SEMPRE PIÙ LUNGO E QUINDI UNA MAGGIORE DISPERSIONE DEI TEMPI DI PERMANENZA. LA BONA DUE LE CURVE RISULTANO SIMMETRICHE RISPETTO ALL'ASSE VERTICALE IN $g=1$ E QUORA CHE CI INTERESSA DI PIÙ COME IL MODELLO PD DESCRIVE IL SISTEMA CHE NON SI DISTACCA MOLTO DAL PFR IDEALE; E P_2 TROPPO ALTI NON USEREMO IL MODELLO PD, MA MODELLI DERIVANTI DAGLI CSTE. IN TERMINI DI MOMENTI:

$$\Rightarrow M_{0,1} = 1; \sigma_g^2 = \frac{2}{Pe} \frac{D}{L} - \frac{2}{Pe^2} \left(\frac{D}{L} \right)^2 (1 - e^{-Pe \frac{L}{D}});$$

IL MOMENTO DI ORDINE 1 DELLO MODELLO PD, INDIPENDENTEMENTE DAL VALORE DI P_2 , RISPETTO A g È SEMPRE 1 PER TUTTE LE CURVE VISTE PERCHÉ IL MODELLO PD NON PRESENTA LE PRESSIONI DI ZONE STAGNANTI O ZONE MOLTE, TUTTO IL FLUIDO CONTINUA A SCORRERE O DAVANTI, QUINDI NON CI SONO DISCREPANZE TRA IL TEMPO ATTESO \bar{t} E QUELLO SPERIMENTALE \bar{t} . INUSCO IL MOMENTO DI ORDINE 2, LEGATO ALLA VARIANZA, È INUSCO FUNZIONE DI Pe E QUINDI DI P_2 ; INFATTI GUARDANDO LE CURVE LA VARIANZA CRESCE AL VALORE DI P_2 , IN PARTICOLARE SE P_2 AUMENTA, LA VARIANZA CRESCE. SE SI È IN GRADO DI MISURARE IL MOMENTO DI ORDINE 2 PER LA CURVA DI RISPOSTA, È POSSIBILE STIMARE DI Pe : INTRODUCENDO UN IMPULSO NEL REATTORE, SI MISURA LA CONCENTRAZIONE DI REAGENTE IN USCITA, SI NORMALIZZA LA RISPOSTA DIVIDENDO I VALORI OTTENUTI E LA QUANTITÀ DI REAGENTE INTRODotta E SI TRACCA LA CURVA $E(g)$; NEI REATTORI NON CI SONO ZONE STAGNANTI QUINDI $\bar{t} = V_r / V$, QUINDI DIVIDENDO I VALORI DI $E(g)$ PER IL \bar{t} SI OTTIENE LA CURVA $E(g)$, SI MISURA IL MOMENTO DI ORDINE 2 CALCOLANDO NUMERICAMENTE UN INTEGRALE (USANDO LA DEFINIZIONE), INFINO DA QUELLO, CONOSCENDO D E L DEL REATTORE SI RICAVA IL VALORE DI Pe . SE P_2 È MOLTO PICCOLO, IN PARTICOLARE SE $Pe \frac{L}{D} > 100$ RICORDA

DESCRITTO CON MODELLO PD BISLETA CHE C'È UNA SEMPLICE RELAZIONE TRA IL NUMERO N DI SCOTTANTI IN CASATA E IL P_e :

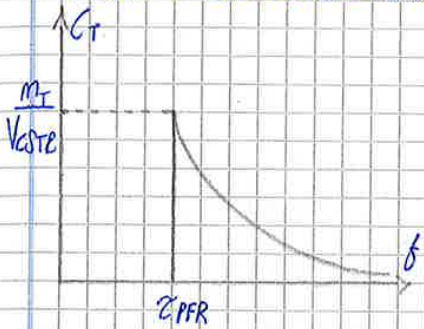
$$\Rightarrow N = \frac{P_e \cdot L}{2D}$$
 QUESTA RELAZIONE ESPRIME IL NUMERO DI SCOTTANTI IN CASATA CON UNA CURVA DI RISPOSTA MOLTO SIMILE A QUELLA DI UN MODELLO PD, QUINDI IMPOSTANDO CHE IL P_e ABBIА QUEL VALORE DESTINATO DALLA SUDDETTA

RELAZIONE SI HANNO ALCHE DISTRIBUTIONI CON LA STESSA VARIANZA E INDETES, POICHE I DUE SISTEMI NON PRESENTANO EDUS STAGNANTI, HANNO ALCHE STESSI MOMENTI DI ORDINE 1. QUINDI PD E CASATA DI CSTE SONO EQUIVALENTI SE N E P_e STANNO IN QUESTA RELAZIONE; N E DIRETTAMENTE PROPORZIONALE A P_e , QUINDI N AUMENTA UOL DIRE P_e AUMENTA, OUNDO D_2 BASSO, QUINDI MOLTI SCOTTANTI IN CASATA SI COMPORTA COME UN PD; SE INUNCO N E PICCOLO, ALLORA P_e E PICCOLO, OUNDO D_2 AUMENTA, QUINDI IL SISTEMA SI COMPORTA COME UN PD CON P_e BASSO, OUNDO MOLTO SIMILE AD UN REATTORE MISCROATO.

LA DISTRIBUTIONE DEI TEMPI DI PERMANENZA E COSTANTENTE IMPORTANTE NELLO STUDIO DEL COMPORTAMENTO DI UN REATTORE, MA NON ESURISCE TUTTE LE CONOSCENZE RELATIVE AD ESSO. ADESSO VEDIAMO COME SISTEMI CHE SI EQUIVALENO DAL PUNTO DI VISTA DELLA DISTRIBUTIONE DEI TEMPI DI PERMANENZA POSSONO AVERE PRESTAZIONI DIVERSE QUANDO I FENOMENI CHIMICI CHE AVVENGONO ALL'INTERNO DEL REATTORE SONO DI NATURA NON LINEARE. SE LA CINETICA NON E LINEARE (DI ORDINE 2, DI EQUILIBRIO E COSI VIA) ALLORA DOBBIAMO CONOSCERE ALTRE COSE, IN PARTICOLARE ANDREMO AD ANALIZZARE LA SERIE DI AGGRESSIONE E LA SEQUENZA DI MISCELAZIONE.

USIAMO LA SCALA DI AGGREGAZIONE. QUANDO PARLAMO DI DISTRIBUTIONE DEI TEMPI DI PERMANENZA SI PARLA DI SCOTTANTI FLUIDI, OUNDO LA CORRENTE USCENTE E QUITA COME COSTITUITA DA UN NUMERO MOLTO GRANDE DI PICCOLI SCOTTANTI, PICCOLE PORZIONI DI VOLUME CHE NON HANNO ALTO LO STESSO TEMPO DI PERMANENZA NEL REATTORE; LE FUNZIONI $E(t)$, $F(t)$ E $J(t)$ CHE DESCRIVONO QUESTI COMPORTAMENTI HANNO UN'INTERPRETAZIONE SE IL NUMERO DI QUESTI SCOTTANTI E MOLTO GRANDE, SOLO COSI CI POSSIAMO TRATTARE IN MODO PROBABILISTICO. DIRE CHE IL NUMERO DI SCOTTANTI FLUIDI E MOLTO GRANDE UOL DIRE CHE IL COLO VOLUME E MOLTO PICCOLO, MA QUANTO DEVONO ESSERE PICCOLI QUESTI SCOTTANTI? POTREBBERO AVERE DELLE DIMENSIONI PARAGONABILI A QUELLE DELLE MOLECOLE DI REAGENTI E PRODOTTI, SE QUESTO E VERO ALLORA QUESTA CORRENTE FLUIDA LA CHIAMIAMO MACROFLUIDO. SE INUNCO QUESTI SCOTTANTI SONO DIMENSIONALMENTE PIU PICCOLI DEL REATTORE, MA SENSIBILMENTE PIU GRANDI DELLE MOLECOLE, SI PARLA DI MACROFLUIDO; IN UN MACROFLUIDO GLI SCOTTANTI DI FLUIDO POSSONO SCAMBIEVEMENTE INTERAGIRE CON GLI ALTRI SCOTTANTI DI FLUIDO, OUNDO SI POSSONO AVERE DELLE CORRENTI FLUIDE IN UNO PER ESEMPLO A FENOMENI DI NATURA DIFFUSIVA ASSOCIATI A DIFFERENZE DI CONCENTRAZIONE, OPPURE NO. NEL CASO IN CUI QUESTI TERAPISTI DI INTERAGIRE SIANO TRASCURABILI, ALLORA QUESTI SCOTTANTI FLUIDI IN UN MACROFLUIDO LI CHIAMIAMO SCOTTANTI. SE ABBIAMO A CHE PARLARE CON UNA CORRENTE DI MACROFLUIDO DI SCOTTANTI SCOTTANTI, ALLORA SE GLI SCOTTANTI USCENTI HANNO STESSO TEMPO DI PERMANENZA IL FATTO CHE LA CORRENTE SIA UN MACROFLUIDO O UN MICROFLUIDO NON CONTA MOLTO PERCHE TUTTI GLI SCOTTANTI FLUIDI HANNO LA STESSA COMPOSIZIONE; SE INUNCO LE PORZIONI FLUIDE HANNO TEMPI DI PERMANENZA DIFFERENTI AVERANO ALCHE COMPOSIZIONI DIVERSE E QUINDI GLI SCOTTANTI DI UN MACROFLUIDO SI COMPORTANO COME SE OGNI

USANDO LA DISTRIBUZIONE DEI TEMPI DI PERMANENZA E QUESTE DUE CONFIGURAZIONI INTRODUCENDO UN DISTURBO DI TIPO IMPULSIVO. SE IL SISTEMA HA CONFIGURAZIONE 1, ALLORA IL CSTR RISPONDE AD UN DISTURBO IMPULSIVO CON UN ESPONENZIALE DECROSCENTE CON VALORE INIZIALE M_T/V_{ESTE} E POI DECRESCE NEL TEMPO; L'USCITA DAL CSTR NON È L'USCITA DAL SISTEMA PERCHÉ DOPO ABBINATO IL PFR IDEALE CHE INTRODUCES UN RITARDO PURO:



IL PFR RIPRODUCES IN USCITA LA STESSA FUNZIONE CHE RAPPRESENTA LA CONCENTRAZIONE DI TRACCIANTE IN INGRESSO RITARDATA DI UN CERTO TEMPO: QUINDI SE IN INGRESSO ABBINATO UN ESPONENZIALE DECROSCENTE, IN USCITA ABBINATO LO STESSO ESPONENZIALE DECROSCENTE, MA RITARDATO DI UN TEMPO PARI AL TEMPO DI PERMANENZA. NEL PFR, ABBINATO LA CONFIGURAZIONE 1: INTRODUCENDO IL DISTURBO IMPULSIVO NEL PFR, IN USCITA ABBINATO UN IMPULSO, MA RITARDATO DI UN

TEMPO τ_{PFR} ; A QUESTO PUNTO IL CSTR IN INGRESSO RICEVERA UN IMPULSO CHE POI NON ARRIVA ALL'ISTANTE INIZIALE, MA POI LA SUA RISPOSTA IN USCITA SARÀ DATA DA UN ESPONENZIALE DECROSCENTE. QUINDI LA CURVA VISTA PRIMA È USUALE E SOTTILE LE CONFIGURAZIONI, QUINDI QUESTE SONO EQUIVALENTI IN TERMINI DI DISTRIBUZIONE DEI TEMPI DI PERMANENZA, QUALUNQUE DISTURBO SI DECIDA DI INTRODURRE. MA LE DUE CONFIGURAZIONI HANNO LE STESSA PRESSIONI? CONSIDERANDO UNA CINETICA LINEARE; LA CONVERSIONE NELLA CONFIGURAZIONE 1 È DATA DA:

$$\Rightarrow \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_{A2}}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_{A1}}{C_{A0}} \frac{C_{A2}}{C_{A1}} = 1 - \left(\frac{1}{1 + K_1 \tau_{CSTR}} \right) \cdot e^{-K_1 \tau_{PFR}};$$

SE VOLESSI SCRIVERE LA CONVERSIONE E LA CONFIGURAZIONE 2 DOVERSI SOTTILMENTE INVERTIRE L'ORDINE DEI DUE QUOTIENTI C_{A1}/C_{A0} E C_{A2}/C_{A1} , QUINDI OTTENERSI ESATTAMENTE LA STESSA CASA; QUINDI SE LA CINETICA È LINEARE CHE SI SCEGLIE UNA CONFIGURAZIONE PIUTTOSTO CHE L'ALTRA NON CAMBIA NULLA IN TERMINI DI CONVERSIONE. MA SE INVECE DOVERSSIMO FARE LO STESSO CALCOLO CON UNA CINETICA DI ORDINE PIÙ SI VEDREBBE CHE LE DUE ESPRESSIONI SONO DIVERGENTI, NONOSTANTE I DUE SISTEMI ABBINANO LA STESSA $E(\delta)$, $F(\delta)$ E $J(\delta)$; QUINDI CON UNA CINETICA NON LINEARE LA CONVERSIONE FINALE NON È CERTO SPA E QUINDI LA SOLA DISTRIBUZIONE DEI TEMPI DI PERMANENZA NON TU DICE TUTTO SULLE PRESTAZIONI, MA LA SEQUENZA DI MISCELAZIONE È DETERMINANTE PER POTRE PREVEDERE LA CONVERSIONE. LA CONFIGURAZIONE 1 PRESUPPONE LE NOTTE DI MISCELAZIONE PRECOCE, QUINDI IL INVECE LA CHIAMATO MISCELAZIONE TARDIVA. IN CONCLUSIONE POSSIAMO PIÙ CHE SE UNO SISTEMA SI SVILUPPA UN PROCESSO CON CINETICA LINEARE, ALLORA LA DISTRIBUZIONE DEI TEMPI DI PERMANENZA CI FORNISCE DA SOLA TUTTO CIO CHE SCOMBE PER LA PRODOTTAZIONE E MISCELAZIONE DEL SISTEMA; PER PROCESSI CON CINETICA NON LINEARE INVECE ALTO CHE SCOMBE SULLA DISTRIBUZIONE DEI TEMPI DI PERMANENZA DOBBIAMO AGGIUNGERE QUELLO RIGUARDANTI LA SEQUENZA DI MISCELAZIONE PER PULPO E LA SEQUENZA DI MISCELAZIONE.

QUELLO PER IL CUI CONSUMO USCI REATTIVO. LA SELETTIVITÀ È DATA DAL RAPPORTO TRA PERDOTTO CONSUMATO E REAGENTI CONSUMATI E IN UN CASO DI REATTIVITÀ COSTANTE LA QUANTITÀ MOLARE È DATA DA UNA CONCENTRAZIONE MOLARE; POI OVIAMENTE DOBBIAMO RICORDARCI DEL COEFFICIENTE STOICHIOMETRICO CHE CI DICO CHE DA 1 MOLE DI A OTTIENIAMO UN NUMERO DI MOLE DI P PARI A ν_p , INTANTO CHE IL REATTIVO LAIURA TUTTO ALLA CONCENTRAZIONE FINALE, ALLORA:

$$\Rightarrow \sigma_{p1} = \frac{R_{p1} \xi}{\nu_p |R_{p1}| \xi} = \frac{R_{p1}}{R_{p1} + R_{p2} \left(\frac{\nu_p}{\nu_k} \right)} = \frac{K_p C_A^m}{K_p C_A^m + K_k C_A^m \left(\frac{\nu_p}{\nu_k} \right)} = \frac{K_p}{K_p + K_k \left(\frac{\nu_p}{\nu_k} \right)} = \frac{1}{1+K} \quad \text{con } K = \frac{K_k \nu_p}{K_p \nu_k};$$

QUINDI SE $m = m'$ LA CONCENTRAZIONE FINALE SPARISCE IN TUTTI I TERMINI E QUINDI IN QUESTE CONDIZIONI LA SELETTIVITÀ NON DIPENDE DALLA COMPOSIZIONE DELLA CORRENTE USCENTE, OVIAMO NON DIPENDE DALLA CONVERSIONE SVILUPPATA NEL REATTIVO.

SE INVECE AVESSIMO UN REATTIVO PFR (E PER MANCOSI IN UN REATTIVO DISCONTINUO RISPETTAMENTE USCENTE CHE OPERI CON PARI TEMPI DI PERMANENZA) DOBBIAMO CONSIDERARE LA SELETTIVITÀ DIFFERENZIALE, PERÒ SICCOMO LA SELETTIVITÀ NON DIPENDE DALLA COMPOSIZIONE, POSSIAMO ANCHE QUI APPLICARE LA SELETTIVITÀ INTEGRALE. PRELATO CONTINUO DALLA DEFINIZIONE DI SELETTIVITÀ DIFFERENZIALE DEL MOMENTO CHE LA COMPOSIZIONE CAMBIA IN UNO SPAZIO (NOSTRO TEMPO X UN BATCH): LA SELETTIVITÀ DIFFERENZIALE RAPPRESENTA UN QUOZIENTE DELLA SELETTIVITÀ ED È UN QUOZIENTE TRA USCE DI REATTIVI, QUELLA DI P E QUELLA DI A, TENENDO CONTO DEI RAPPORTI STOICHIOMETRICI, QUINDI:

$$\Rightarrow \sigma_p' = \frac{|R_p|}{|R_A| \nu_p} = \frac{K_p C_A^m}{\left(\frac{K_p C_A^m}{\nu_p} + \frac{K_k C_A^m}{\nu_k} \right) \nu_p} = (m = m') = \frac{K_p}{K_p + K_k \frac{\nu_p}{\nu_k}} = \frac{1}{1+K};$$

QUINDI IN QUESTE CONDIZIONI LA SELETTIVITÀ DIFFERENZIALE IN UN PFR (O IN UN BATCH) NON CAMBIA AL VARIARE DELLA COMPOSIZIONE, PER UN PFR È LA STESSA IN TUTTE LE SEZIONI DEL REATTIVO, PER UN BATCH NON CAMBIA NEL TEMPO. LA SELETTIVITÀ INTEGRALE, O PER A COMPLESSIVA, SARÀ DATA DA:

$$\Rightarrow \eta_{p1} = \int_0^{\xi_{max}} \sigma_p' d\xi = \frac{1}{1+K} \int_0^{\xi_{max}} d\xi = \frac{1}{1+K} \xi_{max} \Rightarrow \sigma_{p1} = \frac{\eta_{p1}}{\xi_{max}} = \frac{1}{1+K};$$

QUINDI ANCHE IN UN REATTIVO TURBO LA SELETTIVITÀ È COSTANTE IN TUTTO IL REATTIVO E INOLTRE COINCIDE CON QUELLA DI UN REATTIVO CSTR. MOLARE: SE LE DUE REAZIONI PRIMARIA, SECONDARIA, HANNO STESSO ORDINE DI REAZIONE, ALLORA LA SELETTIVITÀ NON DIPENDE NE DALLA COMPOSIZIONE NE DAL TIPO DI REATTIVO IN CUI AVVIENE IL PROCESSO.

ANCHE LA TEMPERATURA PUÒ AVERE EFFETTO SULLA SELETTIVITÀ DEL PROCESSO ANDANDO AD AGIRE SULLI COSTANTI CINETICI; SE LE DUE REAZIONI HANNO ORDINI DI ATTIVAZIONE DIFFERENTI, ALLORA UN AUMENTO DI TEMPERATURA FAVORISCE QUELLA CON ENERGIA DI ATTIVAZIONE MAGGIORE. IN CASO DI UN AUMENTO DI TEMPERATURA ACCADE SIMILITUDINE PRIMA CHE QUELLA SECONDARIA, MA NON NELLA STESSA MISURA; ESPRESSIONE LE COSTANTI CINETICHE CON COEFFICIENTI DI ARRHENIUS ALLORÒ:

$$\Rightarrow \sigma_p = \frac{K_p}{K_p + K_k \left(\frac{\nu_p}{\nu_k} \right)} = \frac{1}{1 + \frac{\nu_p}{\nu_k} \frac{K_{k0}}{K_{p0}} e^{(E_p - E_k)/RT}};$$

SCRIVENDO $(1 - \frac{e}{J_A})$ CI POSSIAMO POI DI SOSTITUIRE NELLE ESPRESSIONI DELLA SOSTITUITÀ DIFFERENZIALE, INVECE DI PARTIRE DALLA SOSTITUITÀ DIFFERENZIALE PARTIAMO DALLA SOSTITUITÀ LOGITICA TRA I DUE PRODOTTI P E X:

$$\Rightarrow \sigma_{P,X} = \frac{dm_P}{dm_X} = \frac{|R_P|}{|R_X|} = \frac{K_P C_{A0}^m (1 - \frac{e}{J_A})^m}{K_X C_{A0}^m (1 - \frac{e}{J_A})^m} = \frac{K_P C_{A0}^{m-m} (1 - \frac{e}{J_A})^{m+m}}{K_X} = \frac{1}{K} (1 - \frac{e}{J_A}) \text{ con } K = \frac{K_X}{K_P C_{A0}}$$

$\Rightarrow \frac{dm_P}{dm_X} = \frac{1}{K} (1 - m_P - m_X)$ QUESTA EQUAZIONE DIFFERENZIALE LA POSSIAMO RISOLVERE IMPOSTANDO UNA CONDIZIONE AL CON= TORNO CHE SAREBBE UNA CONDIZIONE INIZIALE, QUANDO NOSTRO STATO INIZIALE LO CONCENTRABO=

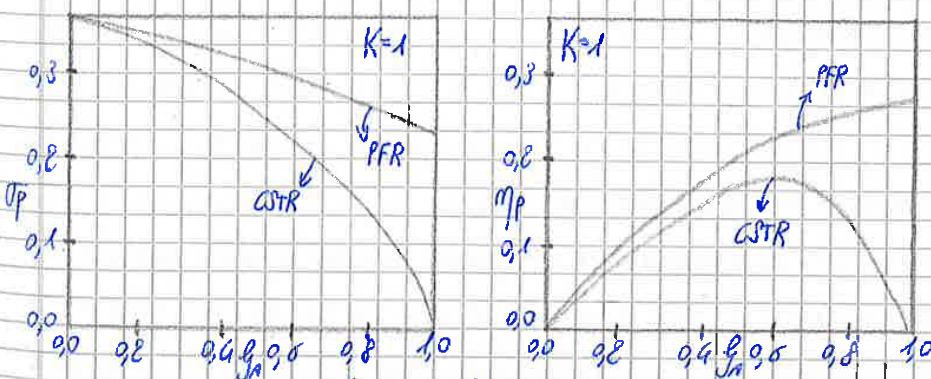
DEI DUE PRODOTTI È UGUALE E QUINDI $m_{P0} = m_{X0} = 0$ PER CUI SONO ASPINITE LE BASSI. NON SCRIVIAMO TUTTI I PASSAGGI E LA RISOLUZIONE DI QUESTA EQUAZIONE DIFFERENZIALE CHE RICHIEDE DEI CAMBIAMENTI DI VARIABILI. IL RISULTATO È CHE INTEGRANDO L'EQUAZIONE SI OTTIENE UN'ESPRESSIONE PER m_P , PER UN REATTORE PFR (SAPPIAMO CHE LA SOSTITUITÀ È DATA DA:

$$\Rightarrow \sigma_P = \frac{m_P}{e_{Jac}} = 1 + \frac{K}{e_{Jac}} \ln \left(1 - \frac{e_{Jac}}{K+1} \right) \text{ con } e_{Jac} \text{ CHE SI RICHIEDE UNICA RISOLUZIONE DEL BILANCIO DI A};$$

PER UN REATTORE CSTR, INVECE POTREMO FARE UN RIFERIMENTO ALLA CONVERSIONE FINALE COME SOTTOVOCI BASSI:

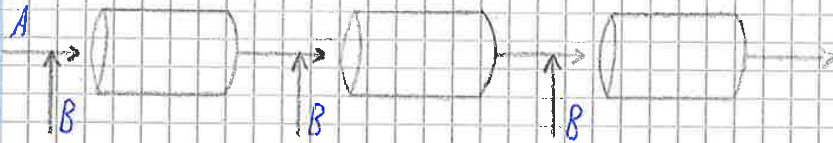
$$\Rightarrow \sigma_{P1} = \frac{m_{P1}}{e_{Jac}} = \frac{m_{P1}}{m_{P1} + m_{X1}} = \frac{1}{1 + (m_{X1}/m_{P1})} = \frac{1 - \frac{e_{Jac}}{K+1}}{1 + K - \frac{e_{Jac}}{K+1}}$$

LE DUE ESPRESSIONI DELLA SOSTITUITÀ NON SONO LE STESS E PER I DUE REATTORI, QUINDI CON REAZIONI PARALLELE DI ORDINE DIFFE= RENTE LA SOSTITUITÀ E LA BASSA DIPENDONO, OLTRE CHE DALLA CONVERSIONE DEL REATTORE, ANCHE DAL TIPO DI REATTORE. IN PARTICOLARE NEL CASO IN CUI L'ORDINE DELLA REAZIONE PRIMA È INFERIORE A QUELLO SECONDARIA ($m < m$) È PRESENTI UN SISTEMA IN CUI LA CONCENTRAZIONE DI REAGENTI È INFERIORE A QUELLO CHE QUESTO DETERMINA UNA REAZIONE USCITA DEL PROCESSO INIBITORE E QUESTO CORRISPONDE AI REATTORI PFR E BATCH DOVE ABBIAMO SEMPRE UNA BASSA INIZIALE DEL REATTORE VICINA ALL'INIZIO IN CUI ABBIAMO UN'ALTA CONCENTRAZIONE DI REAGENTI CHE DETERMINA UNA SCALTA PRODUZIONE DI PRODOTTO UTILE NELLA FASE INIZIALE CHE POI DIMINUISCE PROGRESSIVAMENTE. NEL CSTR INVECE TUTTO IL REATTORE LAVORA AD UNA BASSA CONCENTRAZIONE DI REAGENTI, QUINDI LA VELOCITÀ DELLE REAZIONI PRIMA È PIÙ ADESSA DI QUELLA SECONDARIA. USIAMO I VALORI CHE A CUI TENDONO LE CONVERSIONI E BASSA NEL CASO DI UNA CONVERSIONE CHE TONDE A 1:



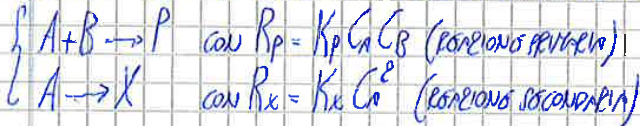
$$\Rightarrow (\sigma_P)_{CSTR} = 1 + K \ln \left(1 - \frac{1}{K+1} \right) \text{ (BATCH O PFR)}; \Rightarrow (\sigma_P)_{CSTR} = 0 \text{ (CSTR)};$$

DELLE SOLUZIONI IBERIDE PARTICOLARI:



VISTO CHE IN QUESTA CONDIZIONE CONVIENE LAVORARE CON UNA BASSA CONCENTRAZIONE DI B AI FINI DELLA SELETTIVITÀ, ALLORA B PUÒ ESSERE ASSORTO PRODOTTO ASSIUNTAMENTE, INVECE DI METTERLO TUTTO ALL'INIZIO, LO SI DASA POCO PER VOLTA, MENTRE A INVECE USERÀ ACQUANTATO INTENSAMENTE NECCA COLLENTO CONTINENTE, GLI SCALONTI IN SERIE POTREBBERO ASSORBIRE MENO DEI REATTORI MISCOLATI IN CUI ESSENDO B IN QUANTITÀ SUB-STOICHIOMETRICA, ALLA FINE DEL PRIMO REATTORIO IN CAPAZITÀ SERA QUASI ESAPURTO E QUINDI CONVIENE ACQUANTARLO DI NUOVO PRIMA DI ENTRARE NEL SECONDO REATTORIO E COSÌ VIA.

CONSIDERIAMO UN CASO PRATICO CON DUE REAZIONI PARALLELE DEL TIPO:



QUESTO È IL CASO IN CUI $m' < m$ e $m > m'$; CONVIENE OSSERVARE IL PROCESSO CON BASSA CONCENTRAZIONE DI A ED ALTA CONCENTRAZIONE DI B IN MODO DA FAVORIRE LA REAZIONE PRIMARIA E SFAVORIRE LA REAZIONE SECONDARIA CHE SAREBBE FAVORITA DA ALTE CONCENTRAZIONI DI A. PER LAVORARE A BASSA CONCENTRAZIONE DI A OCCORRE LAVORARE IN UN SISTEMA CHE CI GARANTISCA UNA CONCENTRAZIONE FINALE DI A BASSA COME LE COSTE DEPRIMENDO MOLTO LA REAZIONE SECONDARIA; PERÒ LE COSTE HA UNA CONVERSIONE BASSA A PARITÀ DI TEMPO DI RESIDENZA E QUINDI ESISTONO ALTRI ALTERNATIVI PIÙ PRATICI O PIENO PRATICI NECCA POSSITÀ INDUSTRIALI DI CUI NON RANTO LE CARATTERISTICHE.

SI CONCLUDERSI ANALIZZANDO LE REAZIONI CONSECUTIVE IBEREVERSIBILI DI CUI LA SECONDA PIÙ SOSTITUISCE È QUESTO:

$A \xrightarrow{v_p} P \xrightarrow{v_x} X$ I PROBLEMI DI SELETTIVITÀ E BASSA NASCONO QUANDO IL PRODOTTO UTILE È IL PRODOTTO INTERMEDIO P, SE INVECE PASSO X SAREBBE SPINGERE IL PROCESSO VERSO QUESTO PRODOTTO FINALE. I PROBLEMI NASCONO QUANTO IL PRODOTTO UTILE È QUESTO P; SE PARTIAMO DA UNA CONDIZIONE IN CUI P INIZIAMENTE NON È PRESENTE, ALLORA ALL'INIZIO AUMENTA LA MASSIMA USCITA DI REAZIONE CHE PRODUCE P E SICCOME ALL'INIZIO P NON È PRESENTE, LA CINETICA DELLA REAZIONE SECONDARIA È NULLA. QUINDI NEGLI STRATI INIZIALI ABBIAMO LE CONDIZIONI PIÙ FAVOROVOLI PER LA SELETTIVITÀ PERÒ A MANO A MANO CHE LA REAZIONE PRIMA LA CONCENTRAZIONE DI P TONDO AD AUMENTARE, DI CONSEGUENZA LA USCITA DI REAZIONE DEL PROCESSO UTILE AUMENTA A DIMINUIRE, MENTRE SARÀ MAGGIORMENTE FAVORITA LA REAZIONE SECONDARIA CON CONSEGUENZE NEGATIVE PER LA SELETTIVITÀ. SICCOME CI INTERESSA LA BASSA NON CONVIENE PORTARE IL PROCESSO ALL'INIZIO DOVE ABBIAMO UN'ALTA SELETTIVITÀ PERÒ ALL'INIZIO LA CONVERSIONE DI REAGENTE È PICCOLA. QUINDI ALL'INIZIO PREVARRÀ L'EFFETTO POSITIVO LEGATO ALL'AUMENTO DI CONVERSIONE, AUMENTO UN MASSIMO DI BASSA E DA QUEL PUNTO IN POI, DATO CHE IL PROCESSO SI È QUASI ESAPURTO, PREVARRÀ L'EFFETTO NEGATIVO DOVUTO ALLA RIDUZIONE DI SELETTIVITÀ; QUINDI LA BASSA, A PARTIRE DAI VALORI OTTIMALI IN POI, AUMENTA A DIMINUIRE. PER SEMPRICARE LE COSTE SUPPONIAMO CHE I DUE PROCESSI,

UN VALORE MASSIMO DI REA PER PRODOTTO P, POSSIAMO INDIVIDUARE QUESTA CONDIZIONE OTTIMALE DETERMINANDO L'ESPRESSIONE DELLA REA RISPETTO AL TEMPO DI PERMANENZA E IMPOSTANDO CHE LA DERIVATA SIA UGUALE; IN QUESTO MODO RIGLIANTO IL TEMPO OTTIMALE τ_{OPT} PER I DUE CASI POSSIBILI:

$K=1 \Rightarrow \tau_{OPT} = \frac{1}{K_p}$ $K \neq 1 \Rightarrow \tau_{OPT} = K \frac{1}{1-K}$ QUINDI CI SONO DUE CASI COSTANTI CINETICHE K_p E K_e ;

DAL TEMPO OTTIMALE POSSIAMO POI RICAVARE IL VALORE DI REA OTTIMALE SOSTITUENDO NELLE ESPRESSIONI DELLA CONVERSIONE REATTIVA E DELLA SELETTIVITÀ DIPPENDENZE E POI MOLTIPLICARE TRA LORO LE DUE FUNZIONI. SE LA COSTANTE CINETICA DELLA REAZIONE K_p È MOLTO MAGGIORE DI K_e ALLORVA UN REA MOLTO REATTIVO EQUIVALENTE PER COME ASSIEME DEFINITO K .

PER UN REATTORE CSTR IN UNO DEI CASI SONO PIÙ SINTETICI PERCHÉ QUESTO TIPOLOGIA NON CONCENTRA LE REAZIONI, QUINDI LA CONVERSIONE NON NECESSITA CORRENTE USCENTE E LA STESSA DI QUELLA SVILUPPATA NEL REATTORE. NON È NECESSARIO DEFINIRE LA SELETTIVITÀ DIPPENDENZE, MA LA SELETTIVITÀ È STABILITA DALLA CORRENTE USCENTE, QUINDI LA SELETTIVITÀ INTODUCE:

$\Rightarrow \sigma_{P1} = \frac{|R_{P1}|}{|R_{A1}|} = \frac{K_p C_{A1} - K_e C_{P1}}{K_p C_{A1}} = 1 - K \frac{C_{P1}}{C_{A1}}$ IN CUI C_{P1}/C_{A1} LO SI RICAVA DAL BILANCIO DEL PRODOTTO UTILE P:

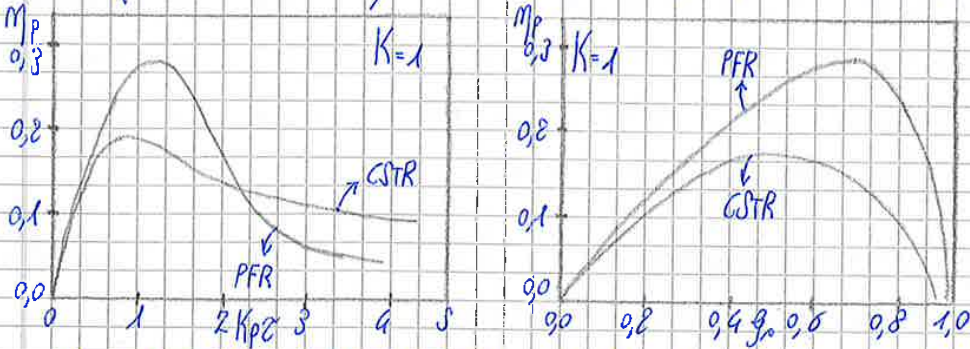
$\Rightarrow (C_{P1} - C_{P0})V = V_r (K_p C_{A1} - K_e C_{P1}) \Rightarrow \frac{C_{P1}}{C_{A1}} = \frac{\tau K_p}{1 + \tau K_e}$;

INOLTRE SAPENDO LA REAZIONE TRA CONVERSIONE E TEMPO DI PERMANENZA IN UN CSTR, AVENDO:

$\Rightarrow \tau = \frac{g_{A1}}{K_p(1-g_{A1})}$ AD ESSO POSSIAMO RICAVARE UN'ESPRESSIONE DELLA REA IN FUNZIONE DI τ , AVENDO:

$\Rightarrow \sigma_{P1} = \frac{1-g_{A1}}{1+g_{A1}(K-1)} \Rightarrow M_{P1} = \sigma_{P1} g_{A1} = \frac{g_{A1}(1-g_{A1})}{1+g_{A1}(K-1)}$;

SE CONFRONTIAMO QUESTA REA CON QUELLA SVILUPPATA NEL REATTORE PFR CI RENDIAMO CONTO CHE LA REA SVILUPPATA DAL REATTORE TUBOLARE (E PER SUO ANALOGO BATCH) È MOLTO PIÙ GRANDE DI QUELLA DI UN REATTORE CSTR A PARITÀ DI CONVERSIONE FINALE.



IL PRIMO GRAFICO MOSTRA CHE ANDAMENTI DELLA REA PER I DUE REATTORI A PARITÀ DI TEMPI DI PERMANENZA ADIMENSIONATO, MA NON È PIÙ GRANDE UGUALE PERCHÉ A PARITÀ DI TEMPO DI PERMANENZA IL CSTR DA UNA CONVERSIONE PIÙ BASSA. PIÙ UTILE DAL PUNTO DI VISTA PRATICO È IL SECONDO PERCHÉ CI INTERESSA CONFRONTARE LA REA A PARITÀ DI CONVERSIONE; PER QUESTI REATTORI SI USANO COME LA REA RAGGIUNGA UN VALORE MASSIMO CORRISPONDENTE AL TEMPO OTTIMALE DI PERMANENZA. PER OGNI VALORE DOCCO

Costante di cui abbiamo già scritto l'equazione cinetica e descritto le costanti cinetiche con la loro funzione di Arrhenius. Se $C_{p0} = 0$ e i coefficienti stoichiometrici di A e P sono uguali, allora possiamo scrivere C_A e C_P in termini di conversione x_A . In questo modo l'equazione cinetica R_p risulta scritta in funzione della sola x_A :

$$\Rightarrow R_p = K_{100} \exp\left\{-\frac{E_1}{RT}\right\} \cdot C_{A0}(1-x_A) - K_{200} \exp\left\{-\frac{E_2}{RT}\right\} \cdot C_{A0} \cdot x_A; \text{ derivando rispetto a temperatura.}$$

$$\Rightarrow \frac{dR_p}{dT} = C_{A0}(1-x_A) \frac{d(K_{100} e^{-E_1/RT})}{dT} - C_{A0} x_A \frac{d(K_{200} e^{-E_2/RT})}{dT} = 0;$$

questa espressione corrisponde ad un massimo della velocità di reazione per un certo valore di temperatura, detto temperatura ottimale che in questo caso ha un solo aspetto:

$$\Rightarrow T_{opt} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{x_A K_{200} E_2}{(1-x_A) K_{100} E_1} \right]}$$

La temperatura ottimale è funzione dei parametri cinetici, questo perché due energie di attivazione e dei due fattori pre-esponenziali. Inoltre ci rendiamo conto che la condizione di massima velocità di formazione di P dipende

anche dalla composizione rappresentata da x_A ; inoltre $E_2 - E_1$ corrisponde all'entropia di reazione cambiata di segno. Quindi per ogni valore di x_A corrisponde una temperatura ottimale a cui la velocità di reazione è massima, ma esiste anche una temperatura a cui la velocità di reazione è nulla, questo la temperatura corrispondente alla composizione di equilibrio che chiameremo dunque temperatura di equilibrio. La sua espressione sarà:

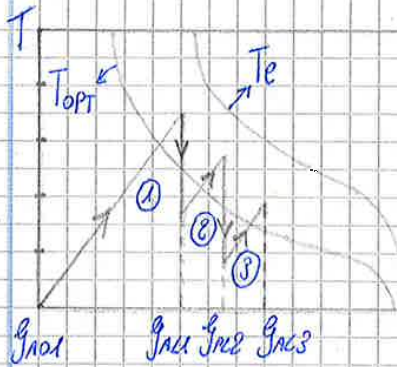
$$\Rightarrow T_e = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \left[\frac{x_A K_{200}}{(1-x_A) K_{100}} \right]}$$

usando come succede nelle condizioni estreme di composizione, questo $x_A = 0$ o $x_A = 1$. Se $x_A = 0$ allora abbiamo la composizione iniziale $C_A = C_{A0}$ e siccome abbiamo supposto che $C_{p0} = 0$ la conversione di A si trova allo stato puro. Considerando

la condizione ottimale se $x_A = 0$ l'equazione si annulla e quindi se P non è presente a quale temperatura corrisponde la massima formazione di P? Risolviamo R_p con $x_A = 0$:

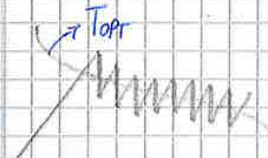
$$\Rightarrow R_p = K_{100} \exp\left\{-\frac{E_1}{RT}\right\} C_{A0} \text{ questa funzione ha un massimo per } T \rightarrow +\infty \text{ perché a qualunque temperatura più grande considero, } R_p \text{ sarebbe sempre più alta. quindi all'infinito convergono}$$

il valore a temperatura infinita il che è soltanto una condizione teorica perché nella realtà la temperatura avrà sempre dei limiti tecnologici. Se invece $x_A \rightarrow 1$ siamo lontani dalla condizione di equilibrio, il reagente A tende a scomparire e quindi in queste condizioni la temperatura corrispondente alla massima formazione di P è molto bassa; in realtà già la condizione di equilibrio corrisponde a temperature basse, infatti per un processo isotermico in cui la condizione di equilibrio corrisponde ad una concentrazione di A molto bassa, occorre una temperatura molto bassa. La sostanza è che più è scesa la concentrazione di A tanto più la temperatura deve essere bassa per garantire condizioni ottimali di massima velocità di formazione di P. Se andiamo a derivare le due espressioni di T_{opt} e T_e in funzione della conversione:



ENTRATO NEL 1° STADIO CON UNA COMPOSIZIONE INIZIALE DI REAGENTI NELLA
 PERMISIBILITÀ; IL REATTORE È ADIABATICO E CORRE DAPPUNTO G_A E T IN QUESTE
 CONDIZIONI SONO LEGATE DALLA LEGGE DEI CALORI $T = T_0 + \Delta T_{ad} \cdot G_A$ CHE
 RAPPRESENTA UNA RETTA CON PENDENZA $K \Delta T_{ad}$ E IL PUNTO DI PARTENZA DI
 QUESTA RETTA RAPPRESENTA LO STATO DELLA CORRENTE ENTRANTE, CIOÈ
 $G_A = 0$ E $T = T_0$. L'ESCUZIONE DELLA REAZIONE PUÒ INIZIARE NEL REATTORE
 E DATA PROPRIO DA QUESTA RETTA CHE PASSAIO PER IL PUNTO QUANDO SI VOGLIO, BASTA

FARE LO STADIO PIÙ CUNGO O PIÙ CORTO. MA DOVE CI CONVIENE PORTARSI? IL SOGGETTO È QUELLO DI RITARDARSI IN QUOTA PIÙ ACCIUNTA
 POSSIBILE; RICORDIAMO CHE LA TEMPERATURA OTTIMALE CORRISPONDE AD UNA MASSIMA VELOCITÀ DI REAZIONE, QUINDI NON CON-
 VIENE RITARSI PERCHÉ NON SAPPITTO ANCORA ALLA QUOTA MASSIMA POSSIBILE, MA CONVIENE ARRIVARCI SUBITO E
 POI SCENDERSI UN POCO DALL'ALTRA PARTE, MA NON TROPPO PERCHÉ INTENTENSI SI CARICARSI USCOSTITENTE USANDO LA CONDIZIONE
 DI VELOCITÀ NELLA. UNA VOLTA RAGGIUNTA QUESTA CONDIZIONE CHE HA SUPERATO LA CONDIZIONE OTTIMALE E CHE STA SCENDENDO
 MOLTO RAPIDAMENTE USANDO LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO CHE NON UCCIDENTO RAGGIUNGERE, CI RITARDIAMO E APPROPRIAMOCI IL
 SISTEMA; IN TABELLA NELLA SCRIBITORE LA CONDIZIONE POTREBBE ACCADDERE, PERÒ NOI SUPPONIAMO CHE IL REATTORE NON SCAI-
 BIATOS ACCIUNTA IN UN TEMPO CISTO RIMONTA BEGUS IN MODO CHE LA COMPOSIZIONE ENTRA INTENSAMENTE TRASCURABILE. CON QUESTA
 SUPPOSIZIONE SI SCENDE IN VELOCITÀ TENENDO COSTANTE LA COMPOSIZIONE, MA ABBASSANDO LA TEMPERATURA; DA QUESTO
 MOMENTO IN POI SI AURA UN SECONDO STADIO ADIABATICO CON UN SECONDO TRATTO OBLIQUO LA COMPOSIZIONE NON È NECESSARIAMENTE
 QUELLA DI PRIMA A MENO CHE RIMONTA, ANZI ANZI DI REAZIONE E CALORE SPECIFICO NON DIPENDANO DALLA TEMPERATURA. AD UN
 CERTO PUNTO CI SI RITARDERÀ CON DEI STADI UNA VOLTA ARRIVATI AD UNA COMPOSIZIONE SPECIFICA.



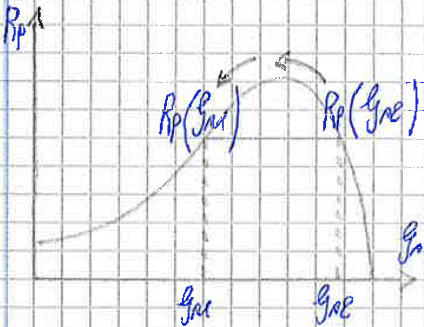
DA UN PUNTO DI VISTA DELLE REAZIONI CONVERGENTI O DIVERGENTI UN MOTTO MOLTO ACCIUNTO
 DI STADI ADIABATICI; IN QUESTO MODO PRETENDO DALL'INIZIO NEL 1° STADIO, SI ACCIUNTA APPENA
 IL VALORE OTTIMALE, SI SCENDE IN VELOCITÀ DI POCO E POI SI RITORNA IN RETO NUOVAMENTE E COSÌ

UNA, IN QUESTO MODO RIMONTA CI TRASCURIAMO SEMPLICE SULLA CONDIZIONE OTTIMALE CON UNA VELOCITÀ DI REAZIONE SEMPLICE
 RIMONTA E RETA, NON È NECESSARIAMENTE FACILE ADOTTARE UNA SOLUZIONE PER ACCIUNTO CON TANTI REATTORI E SCRIBITORI DI
 CALORE, MA IN TERMINI DI INGOMBRO CHE DI COSTO, QUINDI CONVIENE RISPARELLO QUANTO PIÙ STADI.

MA SE INVECE DI ADOTTARE UNO SCRIBITORE DI CALORE E ABBASSARE LA TEMPERATURA SI ADOTTARE UN'ALTRA REAZIONE?
 ARRIVATO PUNTO CHE SI ABBASSA LA TEMPERATURA PER CONTINUARE A RAGGIUNGERE VERSO L'EQUILIBRIO, ALLORA L'ALTERNATIVA È INIZIARE
 PER I REAGENTI PRESENTI NELLA MISCELA REATIVA CHE STA ESCENDO; PRESENTI PERCHÉ IL REAGENTE È A SCIUNTA CONCENTRAZIONE
 E PERCHÉ SONO A BASSA TEMPERATURA. QUESTA SOLUZIONE È PIÙ FACILE DA RAGGIUNGERE DAL PUNTO DI VISTA IMPIANTISTICO, CIOÈ
 UN SOLO CONDOTTOR CHE TRASPORTA I REAGENTI PRESSO IL REATTORE; LO SVANTAGGIO DI QUESTA SOLUZIONE È LA RITARDAZIONE
 DELLA COMPOSIZIONE ANCHE SE DURANTE L'INIZIAZIONE NON AVVIENE UNA REAZIONE CHIMICA, MA IL CALORE È DEFINITO LA

OTTIMALI; PER QUESTO CONDIZIONE ANDARE DI POCO OLTRE LA CONDIZIONE OTTIMALE, PERCHÉ COUNQUE LA PART PRINCIPALE DES REACTIFS CONTINUE A LAUREA AD UNA USCITA DI REAGENTS IDENTICA, NON SI UN TROPPO OLTRE PERCHÉ DA QUEL PUNTO IN POI SI CAPISCE LA USCITA DI REAGENTS CONDIZIONE DI USCITA ALTA E QUINDI NON CONDIZIONE AUMENTARE TROPPO ALLA T_p .

APRESSO IL SECONDO PUNTO È QUELLO DI STABILIRE DOVE SI POSIZIONE LA REAGENTS E PER PER QUESTO SI RIPORTANO AD UN CRITERIO EMPIRICO CHE CI DICE CHE LA TEMPERATURA ALLA QUALE SI FA CONDIZIONE IL PUNTO È QUELLO ALLA QUALE LA USCITA DI REAGENTS È SATTAMENTO LA STESSA DI QUELLO CHE AUSANTO PRIMA DELLA REAGENTS, IN USCITA DAL TECNICO AMBATICO, SI POTREBBE SUBITO POSIZIONE CHE C'È UNA CORRISPONDENZA BIVOCALITÀ USCITA DI REAGENTS E TEMPERATURA DELLA REAGENTS, MA IN REALTÀ NON È COSÌ, INRATTI DIMENTRANDO LA USCITA DI REAGENTS R_p IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA, QUESTO ANDAMENTO HA UN PUNTO DI MASSIMO. UNA CURVA DEL GENERE SI RICHIEVE A CONDIZIONE COSTANTE J_n CON UN ANDAMENTO CHE INDEMENTO SILE, RAGGIUNGE UN MASSIMO E POI SCENDE FINO A ESSO NEL PUNTO IN CUI LA TEMPERATURA È PER LA QUALE SI OBTIENE LA QUANTITÀ COMPLESSIVA.



QUINDI IL PUNTO DI MASSIMO CORRISPONDE ALLA TEMPERATURA DI EQUILIBRIO, IL PUNTO DI MASSIMO ALLA CONDIZIONE OTTIMALE; LA TEMPERATURA CON CUI USCITA DALLO STUDIO $m-1$ È SUPERIORE A QUELLA OTTIMALE, HA ESISTITO ANCHE UN'ALTRA TEMPERATURA A CUI CORRISPONDE QUELLA STESSA USCITA DI REAGENTS, QUINDI QUANDO SI SCENDE LUNGO LA LINEA OBTIENE DURANTE LA REAGENTS IN REALTÀ SI STA POSIZIONE DO IL DIAGRAMMA DI R_p IN FUNZIONE DI J_n TORNUANDO INDIETRO, SI SUPERA IL PUNTO DI MASSIMO

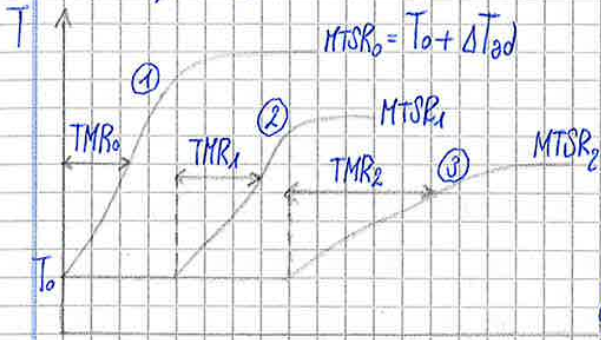
E SI SCENDE CON UN VALORE DI R_p . SICCOME IL TRATTO CHE SI POSIZIONE STAVOLTA È IDENTICO, PER RIPORTARSI ALLA QUANTITÀ CHE AUSANTO IN POSIZIONE IN $R_p(J_{n_{re}})$ DOVEREBBE POSIZIONE UNA DISTANZA IDENTICA. DOPO AVERE RIFREDDATO FINO ALLA CONDIZIONE $R_p(J_{n_{re}}) = R_p(J_{n_{opt}})$ SI RIPRENDONO CON IL SECONDO STUDIO E COSÌ SI PROCEDA A TUTTI GLI STUDI, FINO A QUANDO NON SI RAGGIUNGE LA CONDIZIONE DI SPECIFICA.

- ⑨ IN QUESTO CAPITOLO PARLEREMO DI SICUREZZA TERMOLOGICA COLTA AI REATTORI CHIMICI; NEI REATTORI SI POSSONO SVILUPPARE QUANTITÀ DI CALORE ELEVATE SOPRATTUTTA NEL MOMENTO IN CUI LA REAGENTS È PORTANTE E OTTORETTIVA E HA UNA CAPACITÀ DI ATTIVAZIONE ELEVATA, OVVERO LA SUA CAPACITÀ DI PORTANTE È INFLUENZATA DALLA TEMPERATURA. IL TERMO REACTOR RUN AWAY È TEMPERABILE IN ITALIA CON "RUSSO VIA" E IDENTIFICA UNA CONDIZIONE IN CUI CONDIZIONI OPERATIVE IN CUI ANCHE IL PROCESSO NON SONO CONTROLLABILI NEI SISTEMI AUTOMATICI DI CONTROLLO NEI REATTORI OPERATIVI. SI TRATTA DI UNA CONDIZIONE IN CUI LA TEMPERATURA NON CONTROLLATA PUÒ DARE ORIGINE A REAGENTS ANOMALI NON PREVISTE CHE IN GENERALE RIGUARDANO REAGENTS DI REAGENTS POSIZIONE ESPLOSIVA; L'AUMENTO DI TEMPERATURA PUÒ PORTARE ANCHE ALLA FORMAZIONE DI VAPORI INFIAMMABILI A CAUSA DELLA MOLTO ALTA TEMPERATURA DI VAPORI DI LIQUIDI E SE QUESTI VAPORI PRODUCONO DA REAGENTS ORGANICI SONO INFIAMMABILI OLTRE UNA CERTA TEMPERATURA. QUESTI VAPORI PORTANO ANCHE AD UN AUMENTO DI PRESSIONE E QUESTI VAPORI DI PRESSIONE POSSONO SUPERARE I VALORI CRITICI DI PRODOTTO TALI DA DETERMINARE LA ROTTURA DEL REATTORE CON UN'USCITA DI REAGENTS SO-

DI UNA CAVITÀ IN CUI VIENE FATTO CIRCOLARE UN FLUIDO DI RIFRESCAMENTO, ALLORA LA TEMPERATURA ESTERNA È QUELLA DEL
 FLUIDO RIFRESCANTE. LA PORTATA DI CALORE SVILUPPATA DAL PROCESSO ISOTERMICO DIPENDE DALL'ENTALPIA DI REAZIONE E MENO
 DAL TEMPO IN CUI QUESTO CALORE VIENE CONSUMATO, QUINDI È UN QUOTIENTE IN CUI A NUMERATORE ASSIEME LA QUANTITÀ DI REAZIONE
 TRASPORTATA MOLTIPLICATA PER L'ENTALPIA DI REAZIONE, A DENOMINATORE ASSIEME IL TEMPO; QUESTO QUOTIENTE È ANCHE COEFFICIENTE
 ALLA USCITA DI REAZIONE PERCHÉ CORRISPONDE LA QUANTITÀ DI REAZIONE CONSUMATA. L'ENTALPIA DI REAZIONE CAMBIA POCO CON LA TEMPERATURA,
 MENTRE INVECE LA QUANTITÀ DI REAZIONE TRASPORTATA NECESSITA' DI TEMPO, QUINDI LA PARTE COEFFICIENTE ALLA USCITA
 DI REAZIONE, DIPENDE POTENZIALMENTE DALLA TEMPERATURA. IL COEFFICIENTE CHE È COSTANTE CINETICA UNICA È SPONSORIALMENTE CON
 LA TEMPERATURA, QUINDI LA USCITA DI REAZIONE CRESCE ESPONENZIALMENTE E QUINDI IL CALORE PRODOTTO CRESCE ESPONENZIALMENTE.
 MORALE: CON UN INCREMENTO DI TEMPERATURA LA CAPACITÀ DI SVILUPPO DI CALORE ATTUALE LO SCAMBIO TERMICO
 CRESCE LINEARMENTE, MENTRE LA POTENZA TERMICA SVILUPPATA CRESCE ESPONENZIALMENTE. QUESTO SPESA PERCHÉ UN
 AUMENTO DI TEMPERATURA PROVOCA INEVITABILMENTE UNO SQUILIBRIO TRA LE DUE GRANDI, CALORE PRODOTTO E CALORE
 CONSUMATO. SE IL SISTEMA DI REAZIONE FUNZIONA BENE, ALLORA SI È IN STATO DI STABILITÀ COLLETTIVAMENTE IL CALORE CONSUMATO
 DAL PROCESSO, IL PROBLEMA NASCE QUANDO UNO DEI COMPONENTI DEL SISTEMA DI POTENZE QUANTITÀ, PER ESISTENTE IL MOTORE CHE
 MUOVE L'AGITATORE DEL REATTORE INSORDENTI, PERCHÉ TANTO PERCHÉ CHE L'OPERAZIONE DI REAZIONE DEL QUANTO, CONDIZIONANDO
 ANCHE LE DIMENSIONI DEL REATTORE, PER DICHIARARE DEI TEMPI MOLTO LUNGI; QUANDO SI SITIETI DI AGITARE LA MASSA IN
 REAZIONE, I COEFFICIENTI DI TRASPORTO DI CALORE TRA LA MASSA IN REAZIONE E IL FLUIDO DI RIFRESCAMENTO ATTUALE
 LA SUPERFICIE DI SCAMBIO DIMINUISCONO NOTTEVOLMENTE IN QUANTO NON AVENDO PIÙ UNA AGITAZIONE PORTATA VIENE A MANCARE
 LA COMPLESIONE DI COMBUSTIONE PORTATA E QUINDI LO SCAMBIO TERMICO AVVIENE CON COMBUSTIONE NATURALE. QUESTO UOCC PERCHÉ
 CHE LA MASSA IN REAZIONE SI SPALMA E SI MUOVE SOLO PER EFFETTO DELLA DENSITÀ PORTATA ALLE VARIACIONI DI TEMPERATURA
 E DI COMPOSIZIONE, MA I COEFFICIENTI DI SCAMBIO TERMICO IN COMBUSTIONE NATURALE POSSONO ESSERE ANCHE DI
 DUE ORDINI DI GRANDEZZA INFERIORI RISPETTO A QUELLI IN COMBUSTIONE PORTATA. SE LE DIMENSIONI DEL REATTORE SONO MOLTO
 GRANDI ALLORA LO SCAMBIO DI CALORE AVVIENE TRA IL FLUIDO VICINO ALLA PARETE DI SCAMBIO E TUTTO IL RESTO DELLA MASSA IN REAZIONE
 CON UNA TRASMISSIONE QUASI ADIABATICA PERCHÉ LO SCAMBIO TERMICO È MOLTO PICCOLO. LE DIMENSIONI DEL REATTORE RAPPRESENTANO
 SOLTANTO UN FATTORE DI RISCHIO PERCHÉ LA SUPERFICIE DI SCAMBIO TERMICO DI UN CORPO CRESCE CON IL QUADRATO DELLE DUE DIMENSIONI
 LINEARI; ESISTENDO NEI CORPIDI PER DIAMETRO DI UNA SFERA, LA SUA SUPERFICIE ESTERNA CRESCE IN QUADRATO, MENTRE
 IL VOLUME CRESCE IN CUBO, QUINDI UNA SFERA PIÙ GRANDE HA UN RAPPORTO SUPERFICIE/VOLUME PIÙ PICCOLO. SICCOME LO SCAMBIO
 DI CALORE AVVIENE SULLA SUPERFICIE, MENTRE LA CONSERVAZIONE DI CALORE AVVIENE NEL VOLUME, PIÙ È GRANDE IL REATTORE
 PIÙ IL RAPPORTO TRA IL CALORE CONSUMATO DAL PROCESSO E QUELLO SVILUPPATO DIVENTA GRANDE, QUINDI È POTENZIALMENTE PERICOLOSO
 IN AMBITO INDUSTRIALE ASSIEME SOSTENERE A CHE PARLI CON REATTORI DI GRANDI DIMENSIONI E QUINDI IL PROBLEMA DEL CONTROLLO
 TERMICO È ASSAI PIU' SENSIBILE.

ADOSSE PARLIAMO A QUALCUNA COSA DI PIÙ TECNICA, QUINDI PARLIAMO DEI PARAMETRI CHE RAPPRESENTANO IL RISCHIO TERMICO DI UN

OPERATIVUS, UNO STATO STAZIONARIO CERCUS USURSU UN NUOVO STATO STAZIONARIO E PER PARCO CI IMPIGNEREMO UN TEMPO INFINITO, IL TIME INUSCO CI DICE QUANTO RAPIDAMENTE SUCCES IL SISTEMA. COME SAPPIMTO IN CONDIZIONI ADIABATICIS LA TEMPERATURA TONDO AD AUMENTARE E QUINDI ANCHE LA USCETTA DI REAZIONE, MA SICUNTO E LA CONCENTRAZIONE DI REAGENTIS AD INFLUENZA LA USCETTA DI REAZIONE, ALLORA QUESTA REAZIONE UN TRASSITO DOPO UN CERTO TEMPO E QUESTO TEMPO E PROPRIO IL TTR.



USURATO COME IL TTR E IL MTSR UNO A DEFINIRE LO CONDIZIONI DI SICUREZZA TERMO E DI RICHIO. DI NUOVO CONSIDERATO UN BATH IN CUI IL SISTEMA DI CONTROLLO TERMO OPERA IN MODO DI TRANSIZIONE COSTANTE LA TEMPERATURA DELLA MASSA IN REAZIONE, E INOLTRE IL REATTOR E ADIABATICO GRANDE IN MODO CHE UNA VOLTA USURICATA IL QUANTO, IL SISTEMA SI CONTROLLA IN MODO

QUASI ADIABATICO. I TRE PROPRIO SI DISTINGONO IN BASE AL TEMPO TRASCORSO TRA L'INIZIO DEL PROCESSO ED IL RAGGIUNTO DEL SISTEMA DI RISPONDERE. USUR CURVA (1) IL QUANTO SI USURICA SUBITO ALL'INIZIO DEL PROCESSO E IL SISTEMA DIVENTA SUBITO ADIABATICO CON UNA TEMPERATURA CHE CRESCE ALLA VELOCITA RAPIDAMENTE (USCETTA DI REAZIONE OCCORRE) E POI L'INCREMENTO DI TEMPERATURA SI FA SEMPLICE PIU PICCOLO A CAUSA DELLA RIDUZIONE DELLA USCETTA DI REAZIONE PERTE ALLA DIMINUIZIONE DI REAGENTIS. IL PUNTO DI FLESSO QUINDI IN QUESTA TRANSIZIONE, IN PUNTO PRIMA DI QUESTO PUNTO LA REAZIONE E CRESCENTE, DOPO INUSCO E DECRESCENTE. NELLA CURVA (2) IL QUANTO INUSCO SI USURICA DOPO UN CERTO TEMPO; FINO A QUESTO TEMPO IL SISTEMA DI CONTROLLO HA FUNZIONATO BASE E QUINDI IL PROPRIO DI TEMPERATURA E PIATTO, DA POCO DOPO QUESTO TEMPO LA TEMPERATURA INIZIA A SALIRE CON UNA PENDENZA MENO RAPIDA DI QUELLA DELLA CURVA (1) PERCH E IN QUESTO CASO PERCH E LA CONCENTRAZIONE RESIDUA DI REAGENTIS E PIU BASSA E QUINDI LA VELOCITA DI TEMPERATURA LA USCETTA DI REAZIONE E PIU BASSA. NELLA CURVA (3) SEMPLICEMENTE IL QUANTO IL QUANTO E INTERVENUTO DOPO UN TEMPO ANCHE MAGGIORE E QUINDI LA PENDENZA DEL PRIMO TRATTO DI CURVA SARA ANCHE MENO RAPIDA, MA SEMPLICE CON RAGGIUNTO DI UN PUNTO DI FLESSO CORRISPONDENTE AL PUNTO DI MASSIMA USCETTA DI REAZIONE. SE CONSIDERASSIMO TEMPI ANCHE PIU LUNGI, ALLORA LA CURVA NON AVEREBBE PIU UN FLESSO, MA SI TROVAREBBE GIU IN CONDIZIONI DI USCETTA DI REAZIONE DECRESCENTE. COSA DISTINGUE QUESTE 3 CURVE? COME SAPPIMTO POCO FA PIU TEMPO PER IL MOMENTO DEL QUANTO, TANTO PIU LA REAZIONE E GIU NUMERATA E QUINDI IL MTSR SARA PIU BASSO; IL TTR E RAPPRESENTATO DAL TEMPO CHE INTERCORRE TRA L'INIZIO DEL QUANTO E IL RAGGIUNTO DEL PUNTO DI FLESSO. IL TTR CHE SI HA SE IL QUANTO SI USURICA UNA VOLTA ANTO IL PROCESSO E PIU BASSO ESPRISTO A QUELLO CHE E RAGGIUNTO SE IL TEMPO IN CUI SI USURICA IL QUANTO E PIU PIU NUMERI, QUINDI AL PASSARE DEL TEMPO IL MTSR DIMINUISCE E IL TTR CRESCE E TUTTI E DUE SONO RATTORI POSITIVI; PIU GRANDE E IL TTR PIU LA DINAMICA DEL SISTEMA E COMTA E QUINDI SEMPLICE MAGGIORE TEMPO PER INTERVENIRE. QUINDI IL QUANTO CHE SI USURICA ALL'INIZIO E PIU PERICOLOSO, MA PERCH E LA TEMPERATURA RAGGIUNTO E MOI CONTRORE E IL QUANTO, MA PERCH E TALI CONDIZIONI USURANO RAGGIUNTO IN TEMPI PIU BREVI.

I VALORI DI MTSR E TTR DIPENDONO MOTO DA CARATTERISTICHE INTERNE DEL PROCESSO, DIPENDONO DALL'ENTRALTA PI

viene assorbito il calore prodotto dal processo isotermico che viene disperso con il vapore prodotto. Occorre che il vapore non possa accumularsi dentro le reattori perché altrimenti si verificherebbero fenomeni di pressione che possono condurre allo scoppio dei reattori; quindi quando si utilizza una sostanza pericolosa che faccia da catalizzatore, occorre anche garantire lo smaltimento del vapore prodotto. Quindi i reattori con un catalizzatore sicuro e inerte ci garantiscono una reazione sicura e controllata, ma ci costringono in termini di prestazioni. Le proprietà che deve avere questo catalizzatore è che i reattori vi devono essere sicuri, deve essere inerte e quindi non reagire né con i reattori né con i prodotti (complessi prodotti intermedi) e neanche con le parti dei reattori ed eventuali catalizzatori; inoltre deve avere un basso punto di ebollizione, la possibilità che non produca fumi infiammabili e tossici, e deve avere un'entropia di vaporizzazione elevata in modo da riuscire a tenere bassa la temperatura nei reattori.

finora abbiamo visto le composizioni corrette al corso del controllo termico; le usiamo di questo per controllare le condizioni di run-away in quanto la dinamica del sistema non ci consente di intervenire in modo efficace. Il fenomeno run-away può essere anche una causa di reazioni chimiche elettrolitiche in una cinetica esplosiva e in cui sviluppo termico notevole (esplosiva cinetica di reazioni). Queste reazioni in genere sono reazioni di decomposizione delle sostanze presenti nei reattori; se queste reazioni coinvolgono sostanze pericolose e cariche nei reattori allora sono particolarmente pericolose, ma se coinvolgono prodotti intermedi di cui non si nota neanche l'impurezza la presenza il pericolo diventa ridotto. Il processo in condizioni normali dovrebbe portare alla formazione di prodotti stabili, ma in condizioni non previste durante la fase di progetto (dovute ad un innalzamento della temperatura o alla presenza di agenti contaminanti nei reattori utilizzati) la dinamica del processo può cambiare totalmente. Queste reazioni inerte sono molto spesso descrivibili con una cinetica di ordine zero in cui la reazione continua a ritardare sostanzialmente velocità nonostante il presenza di una ad esempio.

come si può verificare che un processo si possa verificare processi di questo tipo? Si tratta di esperimenti delle prove sperimentali in cui testare campioni di reattori, prodotti finali e prodotti intermedi con degli strumenti che rivelano la presenza di questo fenomeno pericoloso. Questi strumenti appartengono a due categorie:

- 1) una prima classe di strumenti riguarda la presenza di questo fenomeno attraverso un sistema termico, quindi si ricorrono alle analisi termiche misurando dove si verificano le reazioni di calore generato e questo punto;
- 2) una seconda classe di strumenti più recente in cui si hanno reattori di tipo continuo in cui si misura la quantità di prodotti di reazioni anomali;

alla prima categoria appartiene il calorimetro differenziale (DSC) in cui si ha un componente il campione = il tutto termico tra la sostanza in esame e una sostanza che sappiamo essere chimicamente inerte; la sostanza che in genere viene presa come riferimento può essere un ossido metallico, con una conducibilità termica anche a alte temperature. I due campioni vengono poi sottoposti a temperature via via crescenti; se un campione si scioglie

IL PUNTO DI SBOLLIZIONE DELLA MASSA IN REAZIONE); INFINE LA T_d AUMENTA LA TEMPERATURA DI INNESCA DELLE REAZIONI DI ASCOTTAMENTO DEL TIPO RUN-AWAY. ABBINATO CINQUE CASI DI CERTITÀ CRESCENTI:

- CASO 1: $MTSR < T_b < T_d$; SE IL SISTEMA DI CONTROLLO TERMICO SI QUANTO NON SUCCEDE NULLA DI ASSOCOPANTE IN QUANTO IL SISTEMA POTRÀ RAGGIUNGERE IL MTSR, MA LA MASSA IN REAZIONE NON BOLLIRÀ, QUINDI NON PRODURRÀ VAPORE, E NON SI INNESCHERANNO REAZIONI RUN-AWAY;
- CASO 2: $T_b < MTSR < T_d$; NON SI INNESCHERANNO REAZIONI DI ASCOTTAMENTO, MA SE IL SISTEMA DI CONTROLLO SI QUANTO POSSONO VERIFICARSI FENOMENI DI SBOLLIZIONE DELLA MASSA RIMOSIONE CON SVILUPPO DI VAPORE;
- CASO 3: $T_d < T_b < MTSR$; IN QUESTE CONDIZIONI L'EBOLLIZIONE SVOLGONO IL SUO RUOLO DI BARRIERA TERMICA, QUINDI SI CREA IL MTSR E IL CONTROLLO SUL PUNTO DI SBOLLIZIONE CHE DEVE T_d , ALLORA LA MASSA INNESECA A BOLLIRE E FINCHÉ CI SIA MASSA LIQUIDA NON RAGGIUNGE LA T_d NON SI RAGGIUNGE. OLTRETTANTO SE I LIQUIDI PRESENTI SONO TOTALMENTE SVAPORATI, QUELLO CHE RESTA È SOGGETTO ALLE REAZIONI DI COMPOSIZIONE PERCHÉ AUMENTA LA SUA TEMPERATURA IN QUANTO L'EFFETTO DI BARRIERA TERMICA NON C'È PIÙ;
- CASO 4: $T_d < T_b < MTSR < (T_0)_{2g}$; SE PERÒ T_b È RAFFINATO DI T_d , ADESSO INVECE LA MASSA INNESECA A BOLLIRE QUANDO LE REAZIONI DI COMPOSIZIONE SI SONO INNESECA E NON C'È L'EFFETTO DI BARRIERA TERMICA. IN QUESTO CASO IL TEMPO PER INTERVENIRE DIVENTA IMPORTANTE IN QUANTO SE ABBINATO PIÙ DI 2G OLTRE TÈ IL TEMPO IN CUI SI VERIFICA IL QUANTO È IL TEMPO IN CUI ABBINATO LA MASSA VELOCE DI REAZIONE, ALLORA SI HA IL TEMPO MINIMO DI SCARICARE LE REAZIONI;
- CASO 5: $T_d < T_b < MTSR$ E $(T_0)_{2g} \ll MTSR$; RAPPRESENTA LE CONDIZIONI PERICOLE IN CUI OLTRE A NON AVERE L'EFFETTO DI BARRIERA TERMICA, IL TEMPO A CUI SI ARRIVA ALLA MASSA VELOCE È INFERIORE ALLE 2G OLTRE E QUINDI SI HA TROPPO POCO TEMPO PER INTERVENIRE. IN QUESTO CASO IL RISULTATO NON È UN FATTO CAPOLEA A QUELLE CONDIZIONI E QUINDI BISOGNA ASSOCUTAMENTE MODIFICARE LE CONDIZIONI OPERATIVE.

(10) IN QUESTO CAPITOLO TRATTIAMO DELLE REAZIONI ENZIMATICHE, OLTRE I PROCESSI PERTINENTI DA SOSTANZE MINERALI EMENTI; PROMOSSE NEI SISTEMI DI FAVORITI DAL PUNTO DI VISTA DELL'AMBITO DI REAZIONE E QUINDI IN QUALCUN MODO SVOLGONO UN RUOLO ANALOGO A QUELLO DEI CATALIZZATORI. IL FENOMENO CHE NOI OSSERVIAMO È ANALOGO A QUELLO DELLA CATALISI IN CUI IN PRESENZA DI QUESTE SOSTANZE LA CHIMICA DEL PROCESSO VIENE ACCELERATA; INOLTRE, COME I CATALIZZATORI, ANCHE GLI ENZIMI PARTECIPANO AL PROCESSO CHIMICO, MA NON NE RESTANO MODIFICATI IRREVERSIBILMENTE. CATALIZZATORI E ENZIMO POTREBBERO, IN CONDIZIONI ANOLOGHE, DELLE MODIFICAZIONI FISICHE IRREVERSIBILI, OLTRE QUELLE CHE CARATTERIZZANO LE ATTIVITÀ E IL CAMPO DELLE CATALISI E DI DENATURAZIONE NEL CAMPO DEGLI ENZIMI (CHE PER LA MAGGIORANZA DEI CASI SI TRATTA DI PROTEINE); LA DENATURAZIONE È UN PROCESSO DI MODIFICAZIONE MORFOLOGICA O CHIMICA CHE NE MODIFICA LE FUNZIONI BIOLOGICHE. IN ASSENZA DELL'ENZIMA LA CHIMICA DEL PROCESSO DIVENTA CAPACITÀ CHE NON SI RIESCE NESSUNO AD ASSORBIRE LA FORMAZIONE DI QUANTITÀ SIGNIFICATIVE DI PRODOTTO. LA SCHEMA DI REAZIONE CLASSICO PER QUESTI PROCESSI È IL SEGUENTE:



POPO HA IMPARATO AD USARLO GLI ENZIMI A SCOPRI INDUSTRIALI, SOPRATTUTTO NELL'INDUSTRIA ALIMENTARE; NELLA PANIFICAZIONE SI USANO DUE ENZIMI CHE DISTINGUONO PROTEINE E ZUCCHERI COMPLESSI PER FAVORIRE I PROCESSI DI DIGESTIONE, OPPURE DI ABBATTERE, NELLA PRODUZIONE DI DOCCIA, PROTEINE AL FINE DI RENDERE SOFFICE L'IMPASTO (PARTE DI POLVERE CON UNA FARINA MANITOSA O UNA FARINA DI GRANO DURO CON ADEQUATI TENORI PROTICI LO SONO EROBRO DURO, MOCCA O UNO CON UNA FARINA ECOLO-2000 O UNA FARINA PER DOCCIA CHE COSTA DI PIU' A CAUSA DI UN TRATTAMENTO CON ENZIMI E CHE CONTIENE MENO DOCCIA PROTICIS DI UNA FARINA NORMALE). LA PROTEINA RICCA DI PROTEINE LA SI USA APPUNTO PER PRODURRE IL PANE IN RIPA DA RENDERE PIU' COMPATTO. GLI ENZIMI SEMPLIFICANO ANCHE NELLA PRODUZIONE DI ALIMENTI PER NEONATI COME NEI CASI DI OTTOGOSIOMIETRI IN CUI LA DIFFERENZA FONDAMENTALE E' SOTTO GLI ALIMENTI NORMALI E CHE SONO PRO-PIGOSI, QUORO TRATTATI CON L'ENZIMA TRIPSINA CHE DISTINGUE PRINCIPALMENTE GLI ZUCCHERI PROTICIS, INPATTI L'IMPASTO NON HA SUFFICIENTE ANCHE UN APPARATO DIGESTIVO IN GRADO DI METABOLIZZARE PROTEINE COMPLESSE. ANCHE NELLA BIBRIFICAZIONE GLI ENZIMI VENGONO UTILIZZATI NEI PROCESSI FERMENTATIVI; NEI SUCCHI DI FRUTTA C'E' LA NECESSITA DI RIDURRE LA QUANTITA DI PECTINA MENO AGGIUNTA (LA PECTINA MENO E' USATA COME AGGREGANTE E OBTENTIVEMENTE MENO PRODUZIONE DOCCIA MENTRE) CHE SE PRESENTI IN ADEQUATE QUANTITA RENDONO IL SUCCO UNA SOSTANZA SOLIDA RENDENDONE DIFFICILE LA SUCCESSIVA FILTRAZIONE. ANCHE NELLA INDUSTRIA DELLA CARTA SI USANO DUE ENZIMI E RENDONO PIU' VELOCE LO SCALDAMENTO DELLA CELLULOSA PER FACILITARE IL TRASPORTO E LO SCAMBIO DI CALORE; ALTRI ENZIMI INUSCO RENDONO LA COLLEZIONE PER RENDERE LA CARTA PIU' MORBIDA PER UPI UTILI.

IL MODELLO CINETICO PIU' SEMPLICE CHE UDESSO FUNZIONA BENE DESCRIVENDO UN GRAN NUMERO DI PROCESSI ENZIMATICI. NELLA 1313 ESCE IL CASO DI MICHAELIS E MENTON CHE FORMULANO LA CINETICA MICHAELIS-MENTON:

$$\Rightarrow R_p = K \frac{C_{ET} C_A}{K_M + C_A}$$
 dove R_p e' IL PRODOTTO FINALE, K E' UNA COSTANTE CINETICA. A DENOMINATORE SONO PRESENTI DUE GRANDI CHE, AFFINCH E LA REAZIONE SIA DIMENSIONALMENTE CORRETTA, DEVONO AVERE LE STESSA UNITA DI MISURA, PERCH E SI SOMMANO SOTTO LO STESSO DENOMINATORE CON LE STESSA UNITA DI MISURA, QUINDI K_M HA LE STESSA UNITA DI UNA CONCENTRAZIONE MOLARE. C_A E' LA CONCENTRAZIONE MOLARE DI SUBSTRATO. SICCOME A NUMERATORE ABBIAMO IL QUADRATO DI UNA CONCENTRAZIONE E A DENOMINATORE UNA CONCENTRAZIONE, IL QUOTIENTE HA LE DIMENSIONI DI UNA CONCENTRAZIONE MOLARE, MA ALLORA CHE UNITA DI MISURA HA K ?

$$\Rightarrow \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = K \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right] \Rightarrow K = \left[\frac{1}{\text{s}} \right]$$
 QUINDI LA STESSA UNITA DI MISURA DI UNA CINETICA DEL 1° ORDINE, ANCHE SE LA REAZIONE NON E' DI COMPLESSO PROPRIMAMENTE DI ORDINE UNO. C_{ET} E' LA CONCENTRAZIONE TOTALE DELL'ENZIMA E ; TOTALE PERCH E ENZIMA E SUBSTRATO SI LEGONO SUBITO E QUINDI NELLA SOSTANZA ESISTE UNA PARTE DI MOLECOLE DI ENZIMA CHE HANNO LEGATO IL SUBSTRATO E UNA PARTE CHE NON E' LEGATA AL SUBSTRATO. QUINDI C_{ET} E' LA SOMMA DELLE CONCENTRAZIONI DELL'ENZIMA LEGATO AL SUBSTRATO E DI QUELLO LIBERO. K_M E' DETTA COSTANTE DI MICHAELIS ED E' LEGATA AD UN PROBLEMA DI EQUILIBRIO CHIMICO, QUORO IN PRATICA RAPPRESENTA L'INVERSO DI UNA COSTANTE DI EQUILIBRIO, MA IN QUALI CONDIZIONI UNA COSTANTE DI EQUILIBRIO HA LE DIMENSIONI DELL'INVERSO DI UNA CONCENTRAZIONE? QUANDO ABBIAMO DUE REAGENTI ED UN PRODOTTO COME UNA REAZIONE